

Effets de confinement sur la dynamique d'une molécule d'eau et leurs implications sur la conversion d'isomères de spin nucléaire

par

Clément Wespiser

Thèse présentée au département de chimie
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, décembre 2020

Le 16 décembre 2020

le jury a accepté la thèse de monsieur Clément Wespiser dans sa version finale.

Membres du jury :

Professeur Armand Soldera
Directeur de recherche
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Professeur Patrick Ayotte
Co-directeur de recherche
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Professeur Guillaume Bélanger
Président rapporteur
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Professeur Yue Zhao
Membre interne
Université de Sherbrooke
Département de chimie

Stéphane Coussan, Chargé de recherche CNRS
Membre externe
Université d'Aix-Marseille
UMR7345 - Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires

“Nothing really known can continue to be acutely fascinating”

Howard Phillips Lovecraft

SOMMAIRE

Les molécules possédant deux ou plusieurs noyaux atomiques de spin non nul, positionnés de manière à être reliés entre eux par une opération de symétrie, existent sous la forme *d'isomères de spin nucléaire*. Pour la molécule d'eau par exemple, avec ses deux protons en positions équivalentes, il existe deux isomères possibles que l'on nomme *ortho* et *para*. Étant donnée son importance dans plusieurs domaines scientifiques, la "molécule de la vie" a été, et est toujours, largement étudiée. C'est notamment le cas en astrophysique, où les isomères de spin *ortho* et *para* servent d'intermédiaires au calcul de la température d'objets célestes tels que les comètes ou les planètes en formation.

Les différents isomères de spin de l'eau peuvent théoriquement être considérés comme complètement distincts, car les interactions impliquant les spins nucléaires sont extrêmement faibles, faisant en sorte que le caractère *ortho* ou *para* d'une molécule d'eau isolée est conservé sur un temps extrêmement long, supérieur à des milliards d'années. Cela a mené la communauté astrophysique à utiliser les isomères de spin comme "horloge astronomique" révélatrice de l'historique thermique des objets célestes. Ces temps de vie étant incommensurables avec l'observation expérimentale du processus de conversion, très peu de choses sont connues sur les mécanismes possibles pour la conversion des isomères de spin nucléaire. En laboratoire, la manière la plus simple d'étudier la molécule d'eau dans des conditions contrôlées de température et de dilution représentatives du milieu interstellaire, est le confinement en matrice de gaz rare. En effet, en piégeant une impureté dans un cristal inerte, les interactions intermoléculaires sont éliminées et il devient possible d'étudier la molécule dans des conditions simulant la phase gazeuse, mais à des températures de quelques degrés Kelvin seulement.

Bien qu'elle soit extrêmement longue en théorie, la conversion entre les isomères *ortho* et *para* est observée dans ces conditions de confinement drastique, sur une échelle de temps de quelques heures seulement. Cette observation va de paire avec des signatures spectroscopiques propres aux molécules confinées, inexistantes en phase gazeuse. De plus, de récents résultats expérimentaux montrent que la cinétique associée au processus de conversion est dépendante de la composition isotopique de la molécule d'eau. Ces observations surprenantes forment la base sur laquelle repose les travaux entrepris dans cette thèse, qui sont divisés en deux parties complémentaires.

En premier lieu, les effets de confinement sur la dynamique de la molécule d'eau sont étudiés à l'aide de simulations par dynamique moléculaire classique. Cette méthode permet d'étudier les effets isotopiques de manière systématique en modifiant la distribution de masse de la molécule. Elle permet également de modifier indépendamment chaque paramètre lié au milieu de confinement, telle que la taille de la cavité formée par les atomes voisins de la molécule d'eau ou le potentiel d'interaction entre l'impureté et le cristal. Ainsi, cette approche par simulation vient étendre le spectre des observations possibles expérimentalement.

Toutes les simulations sont effectuées à l'aide d'un programme informatique spécialement conçu et écrit par l'auteur de cette thèse pour répondre à cette problématique.

Ces simulations montrent que, même si la rotation de la molécule d'eau reste libre lorsque celle-ci est piégée en matrice, le confinement a pour effet d'imposer une orientation préférentielle qui couple position et orientation de la molécule dans la cavité. Le calcul des spectres vibrationnels à partir des trajectoires simulées confirme que ce mouvement composite est responsable des signatures spectroscopiques propres aux molécules confinées observées expérimentalement. De plus, les simulations permettent de mettre en évidence que la force du couplage entre la rotation et la translation du centre de masse est fortement dépendante de la distribution de masse de la molécule d'eau, et, dans une moindre mesure, des conditions de confinement. Ces observations viennent valider les hypothèses posées dans le cadre du modèle théorique du rotateur confiné, proposé dans la littérature.

L'exploitation de ce modèle de chimie quantique constitue le deuxième ensemble de résultats présentés dans cette thèse. En traitant la molécule d'eau comme un rotateur asymétrique rigide, dont la translation du centre de masse est restreinte à des oscillations harmoniques et isotropes autour d'une position d'équilibre représentant le centre de la cavité de confinement, on obtient un modèle physique intuitif permettant de calculer les états quantiques de la molécule d'eau confinée. Le couplage entre la rotation et la translation, révélé par les simulations classiques, est pris en compte par l'ajout d'un terme dans l'Hamiltonien, minimisant l'énergie potentielle pour certaines orientations. Ce modèle est paramétré par deux variables représentant la force du potentiel de confinement et la force du couplage rotation-translation, permettant ainsi de facilement prendre en compte les effets isotopiques.

En diagonalisant l'Hamiltonien du rotateur confiné, paramétré pour reproduire les transitions expérimentales des différents isotopomères de l'eau en matrice, la composition des états quantiques du rotateur confiné est obtenue. Cette composition montre que les états du rotateur confiné sont très différents de ceux du rotateur libre, correspondant à la molécule d'eau en phase gazeuse, et permet de mettre en évidence un couplage entre les états quantiques qui ouvre la voie à un nouveau mécanisme de conversion propre aux molécules confinées.

Ainsi, les travaux présentés dans cette thèse complètent différentes études expérimentales effectuées dans le laboratoire Ayotte et en collaboration avec des partenaires internationaux pour proposer un nouveau mécanisme de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau confinée en matrice, apportant une explication qualitative quant aux cinétiques observées pour les différents isotopomères de l'eau et à leurs dépendances en température.

Mots-clés : Eau ; Isomères de spin nucléaire ; Confinement ; Dynamique moléculaire ; Rotateur confiné.

REMERCIEMENTS

Il est illusoire de penser que ces quelques lignes pourraient suffire à exprimer toute la gratitude que j'éprouve envers les personnes qui m'ont accompagné pendant mon parcours académique. Mes plus sincères remerciements vont en premier lieu à mes directeurs de recherche, Armand Soldera et Patrick Ayotte. Leurs visions scientifiques, la confiance et la liberté qu'ils m'ont accordé tout au long du projet, et leur enthousiasme pour la recherche et le partage de connaissances ont largement contribué à mon développement sur le plan scientifique, mais aussi personnel. Un merci particulier pour m'avoir donné l'opportunité d'enrichir ma formation et ma culture en participant à différents stages, congrès et collaborations à l'international. Au-delà du lieu de recherche ou du projet de thèse, j'ai la conviction que le choix de(s) superviseur(s) est le plus important à faire avant de se lancer dans un doctorat. Je suis certain d'avoir fait un excellent choix.

Je remercie les membres du jury qui ont prit le temps de lire et corriger ce document : Patrick Ayotte, Armand Soldera, Guillaume Bélanger, Yue Zhao et Stéphane Coussan, merci pour vos précieux commentaires. Je tiens également à remercier Serge Lacelle et Jeffrey Quilliam pour avoir participé à différentes réunions de comité de thèse lors de la première année.

Merci aux professeurs Xavier Michaut, de l'université Sorbonne Université, et Heon Kang de l'Université Nationale de Séoul, pour leur accueil chaleureux et les échanges qui ont eut lieu lors des collaborations auxquelles j'ai eu la chance de prendre part. Merci également à Dre Yulia Kalugina, dont l'expertise en chimie quantique a rendue possible la production d'un grand nombre de résultats présentés dans cette thèse.

Je remercie également les membres du personnel du département de chimie et de la faculté des sciences pour leur gentillesse et leur compétence dans leur domaine respectif : Jean-Marc Chapuzet, Solange Thériault, René Gagnon, Michel Trottier, Philip Richter, et HuiZhong Lu.

Mon passage à l'Université de Sherbrooke aurait sans aucun doute été bien "plate" sans la présence de mes collègues de laboratoire. Que ce soit à la maîtrise avec Fleury, Vince, François, Étienne et Etienne, Guillaume ; ou au doctorat avec Jo, Josée, JC, Isabelle, Sarah et Francis, les journées (et soirées) ont toujours été beaucoup plus agréables en leur compagnie. Je remercie également P-A pour ses conseils et les discussions que nous avons eues concernant les isomères de spin, mais aussi les démos de chimie-physique. Merci à Killian et Loïc pour les sorties en ski et les randos (parfois urbaines et involontaires) ; à Léo, Gab, Antoine et Ludo pour les *jam sessions* ; aux membres du "club de poésie" pour les "verres" du vendredi soir ; à Thomas pour les enrichissantes interactions scientifiques et pour avoir accepté de sillonner les sentiers du Colorado avec moi, parfois au péril de sa vie ; au capitaine du *Never Follow* pour les sorties en voilier et au bien nommé *Refuge* pour permettre à tout ce beau monde de se retrouver. *Gamsahamnida* à

Youngwook, Hani, Jaehyuk et Heon pour m’avoir donné un (trop) petit aperçu de la richesse de la culture coréenne, en particulier de sa cuisine. . .

Un énorme merci, qui me paraît bien mince en comparaison de tout ce que je leur doit, à mes parents pour m’avoir transmis, entre autre choses, le goût de l’aventure à l’origine de ce projet d’étude à l’étranger et la persévérance nécessaire à sa réussite. Merci à ma sœur, à mes grands-parents, à toute ma famille et à mes amis pour leur compréhension et leur indulgence face à mon absence lors des moments importants de la vie. Merci à Anna d’être à mes côtés pour le partage de tels moments.

Finalement, je remercie Calcul Québec et Calcul Canada pour la mise à disposition des ressources informatiques. Pour le soutien financier, je remercie l’Université de Sherbrooke, le Fond Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies, le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada et par extension, les contribuables québécois et canadiens.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	iv
REMERCIEMENTS	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : THÉORIE	13
1.1 La molécule d'eau	13
1.1.1 Structure géométrique	13
1.1.2 Théorie des groupes	14
1.1.3 Degrés de liberté	18
1.2 Les isomères de spin nucléaire	22
1.2.1 Principe de Pauli	23
1.2.2 Population des niveaux rotationnels	24
CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET ISOLATION EN MATRICES CRYO- GÉNIQUES	27
2.1 Les matrices de gaz rare	27
2.1.1 L'isolation en matrice de gaz rare	28
2.1.2 Rôle de la matrice dans le processus de conversion	29
2.2 Spectroscopie de l'eau en matrice de gaz rare	31
2.3 Mécanismes et cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire	35
2.3.1 Couplage spin-spin	36
2.3.2 Couplage spin-rotation	37
2.3.3 Modèle de relaxation quantique	39
CHAPITRE 3 : SIMULATION PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CLASSIQUE	42
3.1 Objectifs	42
3.2 Modèles utilisés	44

3.2.1	Atomes de gaz rare	44
3.2.2	Molécule d'eau	45
3.2.3	Interaction eau - gaz rare	47
3.3	Notions de mécanique statistique	48
3.3.1	Équations du mouvement de Hamilton et espace des phases	48
3.3.2	Évolution d'un point dans l'espace des phases	50
3.3.3	Fonction de corrélation temporelle et spectre vibrationnel	52
3.4	Résolution numérique des équations du mouvement	55
3.4.1	Structure du programme	56
3.4.2	Validation du programme	61
3.5	Résultats	64
3.5.1	Caractéristiques générales du potentiel de confinement	65
3.5.2	Effets de matrice	73
3.5.3	Effets isotopiques	77
3.6	Conclusion et perspectives	82
CHAPITRE 4 : MODÈLE QUANTIQUE DU ROTATEUR CONFINÉ		85
4.1	Description du modèle	85
4.2	L'oscillateur harmonique	88
4.2.1	L'oscillateur harmonique en une dimension	89
4.2.2	L'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions	90
4.2.3	Symétrie des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique en trois dimensions	93
4.3	Le rotateur rigide	96
4.3.1	Le rotateur symétrique	99
4.3.2	Le rotateur asymétrique	101
4.3.3	Symétrie des fonctions d'onde du rotateur asymétrique	105
4.4	Le rotateur confiné	108
4.4.1	Potentiel de confinement	109
4.4.2	Couplage de moments angulaires	112
4.5	Implémentation numérique du modèle	116
4.6	Résultats	121
4.6.1	Diagramme d'énergie rotranslationnelle	121
4.6.2	Éléments de matrice du potentiel de confinement	127
4.6.3	Effets isotopiques et mélange des fonctions d'onde	132
4.7	Conclusions et perspectives	139
CONCLUSION GÉNÉRALE		141

BIBLIOGRAPHIE	144
ANNEXE A : DIAGRAMME ROTRANSLATIONNEL CALCULÉ POUR $D_2^{16}O$	153

LISTE DES TABLEAUX

1	Abondance relative des isotopes naturels des atomes d'oxygène et d'hydrogène (93).	14
2	Masses des atomes, constantes rotationnelles, et distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène pour trois isotopomères de l'eau (92).	14
3	Table de caractères du groupe C_{2v} .	17
4	Table de multiplication pour les représentations irréductibles du groupe C_{2v} .	17
5	Symétrie des états du rotateur asymétrique.	18
6	Fonctions de bases utilisées pour la formation des orbitales moléculaires de la molécule d'eau	20
7	Quelques propriétés des cristaux de gaz rare (99).	27
8	Distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène, largeur à mi-hauteur, temps de vie de l'état excité, et décalage de la transition rotationnelle para fondamentale mesurée dans l'argon et le krypton, par rapport à la phase gazeuse (130). Les valeurs des décalages et des largeurs sont en cm^{-1} .	32
9	Positions et largeurs des bandes pour les transitions observées expérimentalement. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . Les données dont la référence n'est pas précisée proviennent de (102).	33
10	Paramètres de Lennard-Jones pour les gaz rares (99).	45
11	Récapitulatif des unités utilisées.	56
12	Effet de la température sur le potentiel de force moyenne, la distribution du produit scalaire d'orientation, et le spectre vibrationnel.	74
13	Effet de la taille de la cavité sur le potentiel de force moyenne, la distribution du produit scalaire d'orientation, et le spectre vibrationnel.	75
14	Isotopomères étudiés par dynamique moléculaire classique.	78
15	Harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$.	93
16	Symétrie des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$.	95
17	Éléments de matrice non nuls pour l'Hamiltonien du rotateur asymétrique, dans la représentation III^l (voir tableau 18).	102
18	Les représentations possibles pour un rotateur asymétrique. L'indice r ou l correspond à la chiralité de la représentation.	103
19	Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations I^r et I^l .	105
20	Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations II^r et II^l .	105
21	Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations III^r et III^l .	106
22	Rotations équivalentes aux éléments de symétrie du groupe ponctuel C_{2v} pour les six représentations du rotateur asymétrique. L'identité E est exclue de ce tableau.	107
23	Symétrie de l'état $ JK\rangle = 10\rangle$ dans les limites prolata et oblate.	107
24	Symétrie de l'état $ JK\rangle = 1,1\rangle$ dans les limites prolata et oblate.	107
25	Règle de symétrie des rotateurs asymétriques.	108
26	Coefficients de Clebsch-Gordan pour $J = 1, l = 1$.	115
27	Comparaison des paramètres k (J.m^{-2}) et dci (\AA) obtenus par les approches spectroscopique, dynamique et statique.	136

28	Composition de l'état fondamental para du rotateur confiné.	136
29	Composition du premier état excité para du rotateur confiné.	137
30	Composition du premier état LO para du rotateur confiné.	137
31	Composition du premier état LO para, rotationnellement excité et dégénéré cinq fois. . .	137
32	Composition du premier état LO para, rotationnellement excité et dégénéré une fois. . . .	137

LISTE DES FIGURES

1	Définition du référentiel de la molécule d'eau. L'atome d'oxygène est représenté en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et le centre de masse (CM) en noir.	13
2	Permutation des atomes d'hydrogène.	16
3	Mode normaux de vibration de H ₂ O	19
4	Modèle vectoriel pour le couplage de deux moments angulaires de spin.	22
5	Diagramme rotationnel pour la molécule d'eau en phase gazeuse. Seuls les niveaux d'énergie inférieurs à 100 cm ⁻¹ sont montrés.	24
6	Populations des deux premiers niveaux ortho et para en fonction de la température. . . .	25
7	Ratio ortho/para d'équilibre et fonctions de partition en fonction de la température. . . .	26
8	Densité d'états vibrationnels pour une matrice d'argon (101) et transitions rotationnelles de la molécule d'eau dans une matrice d'argon.	28
9	Décalages ($\Delta\omega$, axe de gauche), et largeurs à mi-hauteur (LMH, axe de droite) des transitions rotationnelles fondamentales para (130).	34
10	Mélanges des états rotationnels autorisés par symétrie pour le couplage spin-rotation. . .	39
11	Fonctions d'autocorrélation de vitesse et densités spectrales de puissance pour l'oscillateur harmonique amorti.	55
12	Définition des coordonnées sphériques pour un atome de gaz rare, représenté par la sphère verte, dans le référentiel de la molécule d'eau. Le centre de masse (CM) est à l'origine. Les vecteurs bleus attachés à l'atome de gaz rare représentent les vecteurs unitaires apparaissant dans le gradient en coordonnées sphériques.	58
13	Fluctuation de l'énergie totale en fonction du temps.	62
14	Distribution de vitesse pour une simulation équilibrée à 20 K.	63
15	Températures cinétique et configurationnelle pour une simulation équilibrée à 20 K. . . .	64
16	Section de Poincaré dans le sous-espace correspondant à l'axe x du référentiel du laboratoire (points bleus). La trajectoire rouge contient 99% des points.	65
17	Comparaison entre la distribution angulaire de la position du centre de masse (gauche), l'orientation de l'axe b (droite) et une distribution isotrope des angles θ et ϕ (centre). . .	67
18	Distribution du produit scalaire d'orientation.	68
19	Fonction de distribution radiale de la position du centre de masse (lignes continues) et potentiel de force moyenne (lignes discontinues).	69
20	Maximum de probabilité pour la position du centre de masse en fonction de la limite supérieure du produit scalaire d'orientation.	70
21	Fonction d'autocorrélation de vitesse pour le centre de masse de la molécule d'eau, comparée au modèle de l'oscillateur harmonique amorti.	71
22	Fluctuations de la fonction d'autocorrélation de vitesse du centre de masse après 4 ps (gauche) et distributions de ces fluctuations, avec ajustement gaussien (droite).	72
23	Spectres vibrationnels obtenus par transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation de vitesse du centre de masse et ajustements lorentziens.	72
24	Spectres vibrationnels en fonction de la température (lignes continues) et ajustements lorentziens (lignes discontinues).	75

25	Spectres vibrationnels pour différentes valeurs du paramètres σ (lignes continues) et ajustements lorentziens (lignes discontinues).	76
26	Fonction d'autocorrélation de vitesse pour le centre de masse de la molécule d'eau pour $\sigma = 3,5 \text{ \AA}$	77
27	Distribution du produit scalaire d'orientation pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau. Les données brutes pour m_1d_2 sont représentées par les barres bleues. . .	78
28	Fonction de distribution radiale de la position du centre de masse pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau.	79
29	Spectres vibrationnels pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau et densité d'états vibrationnels de la matrice calculée par dynamique moléculaire (DM) et par dynamique de réseau (101)	80
30	Variables utilisées dans le modèle du rotateur confiné.	87
31	Module au carré $ Y_l^{m_l}(\theta, \phi) ^2$ des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$. La phase $m_l\phi$ est représentée par le code de couleurs.	94
32	Forme réelle des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$. L'amplitude relative de vibration est représentée par le code couleur.	95
33	Définition du référentiel de la molécule d'eau.	97
34	Définition des angles d'Euler.	98
35	Diagramme de corrélation entre les niveaux d'énergie du rotateur asymétrique et les limites prolate et oblate, pour $J = 1$. Les constantes rotationnelles utilisées sont $A = 27,40 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14,59 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 9,52 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux d'énergie pour le rotateur asymétrique sont obtenues en diagonalisant symboliquement $\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$; ceux des rotateurs prolate et oblate en utilisant les expressions 4.37 et 4.36 pour les valeurs de J et K indiquées. . . .	104
36	Variables utilisées dans la définition du potentiel de confinement.	109
37	Deux états possibles dans la représentation découplée. Bien que J, l, M_J et M_l soit égaux dans les deux cas, l'orientation du moment angulaire total λ , résultant de l'addition de J et l , est différente. Les cônes servent à représenter l'indétermination des projections de J et l dans le plan xy	113
38	Un état possible dans la représentation couplée. La magnitude de λ est bien définie, mais les valeurs de M_J et m_l sont indéterminées.	114
39	Huit premiers niveaux d'énergie du rotateur confiné en fonction de la taille de la base utilisée. Les niveaux para sont à gauche en rouge, et les niveaux ortho sont en bleu, à droite. Les constantes rotationnelles de la molécule libre en phase gazeuse (92) et les paramètres $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$ et $dci = 0.1025 \text{ \AA}$ (131) ont été utilisés.	120
40	Diagramme d'énergie rotranslational à $dci = 0$ et $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$. Les niveaux sont identifiés par $ J\tau nl\rangle$, voir le texte pour les explications.	121
41	Influence du paramètre k sur les niveaux d'énergie rotranslationals, à $dci = 0 \text{ \AA}$	122
42	Influence du paramètre dci sur les niveaux d'énergie rotranslationals à $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$. Les symboles sur chaque courbe indiquent la dégénérescence g des niveaux telle qu'indiquée à côté du ket correspondant. Les doubles flèches noires montrent des exemples de répulsions entre certaines paires de niveaux énergétiques.	124
43	Comparaison entre les niveaux d'énergie obtenus avec le modèle du rotateur confiné (carrés rouges et verts) et la théorie des perturbations pour les niveaux $ 0_001\rangle$ et $ 1_000\rangle$. .	125
44	Éléments de matrice V_{ij} non nuls entre les états du rotateur confiné pour l'isomère para. .	128

45	Éléments de matrice non nuls entre les états du rotateur confiné qui mélange l'état rotationnel para fondamental $ J_\tau\rangle = 0_0\rangle$ au premier état rotationnel para excité $ J_\tau\rangle = 1_0\rangle$, dans la représentation découplée. Les niveaux dont la dégénérescence est indiquée sont étiquetés $ J_\tau nl\rangle$, voir le texte pour les explications.	130
46	Éléments de matrice non nuls entre les états du rotateur confiné ayant $J = l = 0$ et $J = l = 1$, dans la représentation couplée. Les nombres entre parenthèses dans la légende font référence à la liste de la composition des états $ J_\tau nl\rangle = 1_0 0 1\rangle$ ($g = 5$) donnée plus haut.	131
47	Amplitude de l'élément de matrice $\langle 0_0 0 0 \hat{V} 1_0 0 1 \rangle$ en fonction de k et dci	133
48	Énergie potentielle en fonction de la distance entre le centre de masse et le centre de la cavité formée par les douze plus proches voisins. Les symboles sont les données brutes, les traits pleins correspondent à un ajustement de fonctions quadratiques $E = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$ où les paramètres k et r_0 sont donnés dans la légende. La ligne pointillée correspond au potentiel de force moyenne calculé au chapitre précédent.	134
49	Écart quadratique moyen entre les énergies calculées et mesurées pour les transitions para fondamentale et vers le mode LO de $H_2^{16}O@Ar$	135
50	Diagramme d'énergie rotranslationnelle à $dci = 0,1025 \text{ \AA}$ et $k = 4,07 \text{ J.m}^{-2}$. Les flèches pointillées noires indiquent les canaux de conversion permis en phase gazeuse, les flèches pointillées vertes indiquent les nouvelles voies permises par le mélange des fonctions d'onde sous confinement.	140
51	Niveaux d'énergie du rotateur asymétrique en présence d'un champ électrique en fonction de la magnitude du champ. Les courbes sont identifiées par $ J_\tau M\rangle$	142
52	Diagramme rotranslationnel calculé avec le modèle du rotateur confiné pour $D_2^{16}O$	153

INTRODUCTION

Dans cette introduction, les développements historiques ayant menés à la découverte des isomères de spin nucléaires seront abordés. Nous verrons que toute molécule polyatomique composée de deux ou plusieurs noyaux de spin non nul en positions équivalentes existent sous la forme d'isomères de spin nucléaire, et que très peu de choses sont encore connues sur la physico-chimie associée à ces isomères. Pourtant, un certain nombre d'hypothèses et d'interprétations impliquant les isomères de spin existent dans la communauté astrophysique. Nous verrons que ces hypothèses peuvent être remises en cause par certains résultats expérimentaux récents, ce qui nous amènera à la problématique abordée dans cette thèse, ainsi qu'à un court descriptif de l'approche utilisée pour répondre à la problématique.

Développements historiques

Au tout début du siècle dernier, le 27 avril 1900, William Thomson, physicien britannique mieux connu sous le nom de Lord Kelvin, déclare devant l'Institution Royale de Grande-Bretagne que “la beauté et la clarté de la théorie dynamique, qui affirme que la lumière et la chaleur sont des modes de mouvement, est obscurcit par deux nuages.”¹ (1). Ces deux nuages auxquels Lord Kelvin fait référence ; d'un côté l'expérience de Michelson-Morley, et de l'autre, la “catastrophe ultraviolette”, mèneront ultimement aux deux plus grandes révolutions scientifiques du XX^{ème} siècle, à savoir à la théorie de la relativité et la théorie quantique, respectivement. Cette dernière en particulier va nous intéresser, puisque le sujet de cette thèse, les isomères de spin nucléaire (ISN), est intimement lié au développement théorique et aux observations expérimentales qui ont permis de fonder la mécanique quantique.

Tel que résumé avec flegme par Lord Kelvin, il était clair pour les physiciens de la fin du XIX^{ème} siècle qu'un certain nombre de résultats expérimentaux ne pouvaient pas être expliqués en appliquant les lois de la physique classique telles qu'énoncées par les théories de la gravitation de Newton ou de l'électromagnétisme de Maxwell. Outre la “catastrophe ultraviolette”, prévoyant que le rayonnement émis par un corps est de puissance infinie à faible longueur d'onde, on peut également citer l'échec de la loi de Dulong-Petit pour la capacité calorifique des corps à basse température, sur laquelle nous reviendrons, et les lignes spectrales observées en spectroscopie atomique (2).

En particulier, la spectroscopie de l'atome d'hélium est un exemple historiquement intéressant. Avec deux électrons, l'atome d'hélium est l'atome polyélectronique le plus simple du tableau périodique, et son spectre électronique fut publié en 1896 par Runge et Paschen (3). Pour interpréter les transitions électroniques

1. “The beauty and clearness if the dynamical theory, which asserts heat and light to be modes of motion, is at present obscured by two clouds.”

possibles dans un atome, le modèle de Bohr, établi en 1913, fut le premier modèle à introduire l'idée de quantification du moment angulaire orbitalaire de l'électron autour du noyau, permettant d'expliquer avec succès les transitions observées pour l'atome d'hydrogène. Pour le spectre de l'hélium cependant, la moitié des transitions possibles semblaient absentes, un fait curieux qui fut expliqué en 1925 par Wolfgang Pauli qui montra que, pour un système contenant deux électrons, la moitié des transitions auxquelles on pourrait s'attendre en considérant toutes les combinaisons possibles d'états électroniques initiaux et finaux ne peuvent simplement pas exister (4). Cette observation, et d'autres sur des atomes plus complexes, menèrent au fameux *principe de Pauli*, sur lequel nous reviendrons, qui fut prouvé théoriquement en 1940 seulement (5).

L'ingrédient manquant pour interpréter correctement le spectre de l'hélium est le spin de l'électron, un degré de liberté supplémentaire interprété comme un moment angulaire intrinsèque aux particules subatomiques, initialement proposé par Uhlenbeck et Goudsmit pour expliquer l'allure des spectres atomiques en présence d'un champ magnétique (6, 7). Initialement posé comme un postulat de la théorie quantique, ce degré de liberté supplémentaire émerge naturellement de l'équation de Dirac, lorsque celui-ci unifia cette théorie à la théorie de la relativité restreinte en 1928 (8).

En plus des transitions manquantes, l'analyse du spectre de l'hélium montre que celui-ci se comporte comme si deux types d'atomes d'hélium existaient, l'un associé à des états singulets seulement, l'autre à des états triplets (2). Ce deuxième mystère fut éclairci par Werner Heisenberg en 1926, qui s'inspira des différents modes de vibration possibles pour deux oscillateurs couplés l'un à l'autre (9, 10). Heisenberg montra que pour un système composé de particules indiscernables tel que les deux électrons de l'atome d'hélium, les états possibles du système sont séparés en deux catégories totalement indépendantes l'une de l'autre : les états qui sont symétriques par rapport à la permutation des deux particules identiques, et les états qui sont antisymétriques par rapport à cette permutation. En appliquant ces idées aux molécules diatomiques homonucléaires, Heisenberg (11) et Hund (12), en 1927, proposèrent l'existence des isomères de spin nucléaire : des molécules identiques en tout point, à l'exception des propriétés de symétrie associées à l'état de spin nucléaire.

Une quinzaine d'années avant ces propositions théoriques, des mesures de la capacité calorifique à volume constant de l'hydrogène moléculaire à basse température posaient problème car celles-ci marquaient une forte déviation par rapport à ce qui était attendu en utilisant le théorème de l'équipartition, découlant de la mécanique classique (13). En effet, ce théorème prévoit que chaque terme au carré dans l'expression de l'énergie totale d'une molécule contribue à hauteur de $\frac{1}{2}k_B T$ à la capacité calorifique à volume constant, pour un total de $\frac{7}{2}k_B T$ pour une molécule diatomique comme H_2 (où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température). Cependant, plusieurs auteurs rapportèrent une valeur de C_v bien inférieure à cette prédiction (13–15). En plus de ces prédictions erronées, le spectre UV de la molécule de dihydrogène

montrait un rapport d'intensité entre les termes spectroscopiques antisymétriques et symétriques environ trois fois supérieur en faveur des termes symétriques (16).

En appliquant les idées de Heisenberg et Hund et la quantification des niveaux rotationnels prévue par la théorie quantique, David Dennison calcula théoriquement la capacité calorifique de l'hydrogène en faisant l'hypothèse que les espèces symétriques et antisymétriques ne se convertissent pas l'une dans l'autre sur l'échelle de temps associée aux mesures expérimentales (17). En utilisant le ratio 3/1 entre les espèces symétriques/antisymétriques, il fut le premier à reproduire correctement les données expérimentales de la dépendance de la capacité calorifique de l'hydrogène en fonction de la température. Cette correspondance entre les données expérimentales et théoriques, après plus de quinze ans d'échec à proposer une interprétation satisfaisante, fut un remarquable succès pour la théorie quantique et une première preuve en faveur de l'existence des ISN. Dans les années qui suivirent, plusieurs autres preuves expérimentales de l'existence des ISN de la molécule d'hydrogène furent rapportées (18–20).

Conversion des isomères de spin nucléaire

Ces preuves expérimentales de l'existence de deux types de molécule de dihydrogène, désormais appelés ortho et para, reposent sur la mesure de certaines propriétés physiques du gaz en fonction du temps. Ainsi, en maintenant du dihydrogène gazeux à 75 atm et 85 K pendant 197 jours (≈ 6 mois), Giaque et Johnston ont montré que la pression du point triple était plus basse que celle mesurée en début d'expérience (18). Cette variation était attendue puisque l'expérience en question faisait suite à une proposition d'Edward Condon qui suggéra, après la publication de Dennison, que la conversion entre les ISN devrait avoir lieu si le gaz était refroidit sur une période de temps assez longue. Les mesures de la capacité calorifique du dihydrogène en fonction du temps faites par Eucken et Hiller en 1929 furent une nouvelle preuve que le processus de conversion se produit bel et bien sur l'échelle de plusieurs mois (19). Cette étude montra en plus qu'à une pression relativement basse (≈ 50 atm), le taux de conversion suit une loi unimoléculaire et Bonhoeffer et Harteck montrèrent la même année que celui-ci pouvait être accéléré en augmentant la pression du gaz ou par ajout de charbon activé (20). En présence de ce catalyseur, ils montrèrent que du para-hydrogène quasiment pur est obtenu en quelques heures seulement, et que celui-ci peut se conserver à température ambiante pour une durée de plusieurs semaines.

Depuis ces travaux pionniers, plusieurs méthodes expérimentales permettant l'enrichissement par conversion des ISN du dihydrogène ont été développées (21, 22). Cela a ouvert la porte à des études sur les mécanismes et les cinétiques de conversion ou à des applications pratiques, en résonance magnétique nucléaire (RMN) par exemple, comme nous le verrons plus loin. Les enrichissements en ISN du dihydrogène par simple refroidissement, et la conservation d'un échantillon enrichi, sont relativement faciles à réaliser

puisque la très faible température d'ébullition de cette molécule (~ 20 K) et l'écart d'énergie entre ses niveaux rotationnels (équivalent à ~ 170 K entre les niveaux ortho et para fondamentaux), font que cette molécule reste sous forme gazeuse même à des températures permettant de créer un déséquilibre dans les populations d'ISN (23). Nous verrons en effet que des températures très basses sont nécessaires pour que les populations d'ISN deviennent dépendantes de la température, et que la rotation libre des molécules, telle qu'elle existe en phase gazeuse, est essentielle à l'existence des ISN.

Bien d'autres molécules existent sous la forme d'ISN. On peut bien sûr citer la molécule d'eau, H_2O , avec ses deux protons équivalents, mais aussi l'ammoniac, NH_3 , qui en possède trois, le méthane, CH_4 , qui en possède quatre ou même des molécules constituées d'atomes plus lourds tel que l'hexafluorure de soufre SF_6 . Pour de telles molécules, le refroidissement d'un échantillon gazeux mène à la cristallisation bien avant qu'un déséquilibre dans les populations d'ISN soit atteint. Même s'il existe des méthodes permettant d'enrichir un échantillon de molécules polyatomiques en l'un ou l'autre des ISN (ces méthodes seront présentées plus loin), celles-ci sont basées sur la séparation spatiale des ISN plutôt que sur leur interconversion, résultant en des taux d'enrichissement assez modestes. De plus, plusieurs difficultés expérimentales associées à la préparation des échantillons enrichis et, surtout, à sa conservation sur des temps assez longs, font en sorte que très peu de choses sont connues sur les mécanismes et cinétiques de conversion de ce type de molécules. Les principales sources de connaissances à ce niveau sont donc théoriques.

L'intérêt dans l'étude des ISN pour les molécules polyatomiques a commencé dès les années 1960, notamment avec les travaux de Curl (24–26). Celui-ci développa un modèle théorique pour la conversion des molécules polyatomiques, qui fut repris et étendu par plusieurs auteurs (23, 27–33). Ce modèle se base sur des interactions magnétiques entre les états ortho et para et des collisions intermoléculaires pour déterminer les canaux efficaces à la conversion et calculer les taux associés. De plus amples détails seront donnés au chapitre 2, nous notons simplement ici que, pour la molécule d'eau, ce modèle prévoit une conversion relativement efficace seulement quand celle-ci se trouve dans des états rotationnels et/ou vibrationnel hautement excités, accessibles à des températures de plusieurs centaines de degrés Kelvin (34). Par exemple, pour des molécules isolées à une température de 50 K, Chapovsky a calculé que le temps de vie des ISN de l'eau est de plusieurs dizaines de millions d'années (29). À des températures encore plus faibles, autour de 3 K, ce temps de vie va jusqu'à 10^{10} ans (35).

Applications des isomères de spin nucléaire

Astrophysique

Dans les milieux très froids et dilués, où les interactions intermoléculaires sont négligeables, les collisions sont peu probables et les états propices à la conversion ne sont pas peuplés, les temps de vie des ISN de la molécule d'eau calculés théoriquement laissent penser que les populations ortho et para sont conservées sur des temps extrêmement longs. De plus, nous verrons au chapitre suivant qu'à l'équilibre thermodynamique, et au dessus d'environ 50 K, ces molécules occupent des états ortho et para dans un rapport constant de 3/1, mais qu'en dessous de ce seuil, les populations relatives d'ISN dépendent de la température. Dans le milieu interstellaire, où ces conditions de température et de pressions peuvent être réunies, le ratio entre les molécules ortho et para (OPR pour *Ortho to Para Ratio*) peut alors servir d'intermédiaire à une mesure de la température. Bien qu'elle soit formellement reliée aux populations des états rotationnels (voir chapitre suivant), cette température, mesurée par le biais de l'OPR, est appelée *température de spin*.

La proposition que l'OPR pourrait être utilisé comme mesure de la température fut faite pour la première fois par Mumma *et. al.* en 1986, lorsque de la vapeur d'eau fut détectée dans la chevelure de la comète de Halley (36, 37). Depuis ces études pionnières, rapporter l'OPR des molécules d'eau, ou de toute autre molécule existant sous forme d'ISN, est chose courante dans la littérature astrophysique. Une revue sur les composés volatiles détectées dans les atmosphères cométaires a été faite par Mumma en 2011 (38). Pour la plupart des comètes étudiées, la température de spin se situe entre 20 et 40 K, avec une majorité de ces mesures donnant une température de spin autour de 30 K. Les mesures concernant les disques protoplanétaires (mélange de gaz et de poussières servant à la formation de planètes (39)) quant à elles, indiquent des OPR allant de 0,77 ($T_{spin} = 13$ K) (40) à des valeurs supérieures à 3 (41), ne permettant pas la déduction d'une température de spin (voir la figure 7 du chapitre suivant). Cette large gamme de valeurs s'explique par le faible nombre de transitions spectroscopiques observées dans ces milieux et leurs faibles intensités (41).

Tel que mentionné, la température de spin est en fait calculée en utilisant les populations des différents états rotationnels détectés. On peut alors également calculer une température rotationnelle correspondant à cette distribution d'occupation des états rotationnels. Pour différentes comètes, DelloRusso *et. al.* ont rapporté des températures rotationnelles entre 70 et 105 K, bien plus hautes que les températures de spin (42). De plus, au niveau du laboratoire, des expériences contrôlées ont montré que la désorption de l'eau à partir d'une surface de glace, dans des conditions qui représentent celles du milieu interstellaire, intervient à des taux détectables entre 140 et 160 K (43). Ces résultats montrent clairement que l'équilibre thermodynamique ne s'est pas établi entre les degrés de libertés rotationnels et de spin, et que ceux-ci ne

représentent pas forcément la température de surface de l'objet à partir duquel les molécules ont désorbées. L'hypothèse principale formulée par la communauté astrophysique est que, puisqu'il est très probable que l'OPR soit conservé dans le milieu interstellaire, la température de spin est révélatrice de l'historique thermique des corps célestes, en particulier des conditions physico-chimiques du milieu dans lequel les corps célestes et/ou les molécules se sont formées (36, 40, 44, 45).

Il est évident que la nature du milieu interstellaire rend l'acquisition et l'interprétation des données spectroscopiques bien plus compliquées que dans un environnement contrôlé. Pour les comètes, le nombre de mesures, leurs reproductibilités, et le fait que les OPR mesurés pour différentes molécules donnent globalement une température de spin similaire (45), donnent confiance dans la validité des données brutes. Cependant, même dans ce cas, les interprétations données à la température de spin sont fortement limitées par le manque de connaissances sur l'impact de différents processus physico-chimiques sur la population des ISN des molécules polyatomiques. Tel que mentionné par Shinnaka *et. al.* en 2016 dans leur discussion sur la "vraie" signification de l'OPR, plusieurs processus pertinents aux comètes pourraient mettre à mal la relation entre OPR, température de spin, et historique des corps célestes. Parmi ces processus, on trouve par exemple la formation de H_2O en phase gazeuse, à partir de H_3O^+ , processus très exothermique qui pourrait mener à un OPR proche trois, même dans des environnements de température inférieure à 50 K. Autre exemple : les réactions chimiques et photochimiques possibles à l'interface gaz/grain, pouvant mener à la désorption ou à la photodissociation de la molécule, peuvent-elles modifier l'OPR (46) ?

Ces doutes quant à la fiabilité des hypothèses posées ont été soulevés suite à des expériences contrôlées en laboratoire ou des simulations, dans des conditions approchant celles du milieu interstellaire. Les travaux expérimentaux de Hama, Kouchi et Watanabe notamment, publiés en 2016 et 2018 sont extrêmement intéressants (47, 48). Dans ces expériences, les auteurs ont formé de la glace à 10 K par deux méthodes différentes : par hydrogénation *in situ* d' O_2 solide, un processus connu pour être une source de formation de H_2O sur les comètes (49), et par déposition d'eau sous forme vapeur. En utilisant la spectroscopie REMPI (*Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization*), ils ont mesuré l'OPR de l'eau désorbant de la glace après irradiation aux UV, ou après désorption thermique à 150 K. Dans les deux cas, l'OPR est égal à 3, montrant que la relation entre OPR mesuré en phase gaz et température de formation de la glace ne tient pas, puisque qu'à 10 K, l'OPR devrait être inférieur à 1.

Le même résultat fut obtenu pour de la glace formée à partir de para- H_2O seulement (48). Pour produire un tel échantillon de glace, les auteurs ont condensé un mélange gazeux d'eau et de néon, en proportion telle que l'eau se retrouve sous forme de monomères au sein de la matrice cristalline de néon. Après équilibration à 6 K, permettant à l'eau d'être dans l'état para uniquement (les mécanismes de conversion en matrice, qui sont l'objet principal de cette thèse, seront discutés ultérieurement), la matrice est sublimée en chauffant à 11 K en moins de 3 minutes, menant, selon les auteurs, à l'agrégation des molécules d'eau

para sous forme de glace. Par photodésorption ou désorption thermique entre 145 et 160 K, l'OPR des molécules désorbant de la glace fut mesuré comme étant égal à 3, montrant non seulement que température de la glace et OPR ne sont pas nécessairement reliés, mais que l'OPR peut être modifié rapidement en phase solide.

Ces études soutiennent celles déjà menées par Sliter *et. al.* en 2011 (50), où la mesure de l'OPR des molécules désorbant d'agrégats d'eau para, générés par sublimation d'une matrice d'argon cette fois, donna une valeur de 3. Les auteurs évaluèrent le temps de vie des molécules para, avant équilibration, à quelques minutes seulement. Ces études expérimentales suggèrent l'existence de mécanismes de relaxation extrêmement efficaces en phase solide, permettant l'équilibration rapide des populations d'ISN. Une étude théorique de 2008 a d'ailleurs montré que le couplage dipolaire magnétique entre les protons de molécules voisines cause la conversion ortho \leftrightarrow para sur une échelle de temps de la milli-seconde (51). Tous ces éléments montrent que les relations existantes entre l'OPR, la température de spin, et les conditions physico-chimiques régnant sur les glaces interstellaires sont loin d'être claires et que des expériences contrôlées en laboratoire sont nécessaires à l'interprétation de ces différentes grandeurs. En particulier, le manque de connaissances sur les mécanismes et cinétiques de conversion de ISN de l'eau dans différentes conditions physico-chimiques est un obstacle à l'interprétation correcte de la température de spin.

Résonance magnétique nucléaire

Le spin nucléaire est le degré de liberté qui est sondé dans les expériences de RMN. Pour le proton, celui-ci ne peut être que dans deux états, qui n'ont pas les mêmes énergies en présence d'un champ magnétique externe, ce qui offre la possibilité d'observer des transitions spectroscopiques. L'intensité du signal pouvant être obtenue en RMN est directement reliée à la polarisation de l'échantillon, c'est-à-dire au ratio de population entre les deux niveaux d'énergie, qui lui-même est proportionnel à l'exponentiel de la différence d'énergie à l'équilibre, tel que dicté par la distribution de Boltzmann. Cette différence d'énergie est en général assez faible, de l'ordre de quelques dixièmes de nombre d'onde, faisant en sorte que seulement un spin sur 10^5 environ contribue au signal (52).

Pour augmenter la sensibilité de la méthode, il est nécessaire d'augmenter la polarisation de l'échantillon, soit en augmentant la magnitude du champ magnétique, soit en créant une distribution de population entre les niveaux énergétiques qui n'est pas à l'équilibre thermique. En 1986, Bowers et Weitekamp montrèrent qu'il était possible de créer un tel déséquilibre en utilisant du para- H_2 pour hydrogéner une molécule qui servirait d'agent de contraste hyperpolarisé (53). L'année d'après, ces idées furent mises en pratique avec l'hydrogénation de l'acrylonitrile, et ces auteurs observèrent une augmentation de deux ordres de grandeurs du signal (54). Cette méthode d'hyperpolarisation, appelée PHIP pour *ParaHydrogen Induced*

Polarization, a l'avantage d'être très rapide et peu coûteuse par rapport aux autres méthodes existantes (55). De plus, elle permet d'augmenter la polarisation d'autres noyaux possédant des spins nucléaires, tel que ^{13}C , permettant de créer des agents de contraste de haute efficacité pour les études *in vivo* (56), notamment dans des fluides biologiques (57).

En 2009, Adams et ses collègues ont montré qu'il est possible de créer un agent de contraste hyperpolarisé sans faire réagir chimiquement du para- H_2 sur une molécule cible, mais par le biais d'une interaction avec un catalyseur métallique (58, 59). Cette méthode, appelée SABRE pour *Signal Amplification By Reversible Exchange*, permet également de polariser les noyaux de ^{13}C , ^{15}N et ^{19}F . Même si ces résultats offrent de nouvelles perspectives pour l'imagerie médicale, les méthodes d'hyperpolarisation PHIP et SABRE sont limitées par le fait que seule la molécule de H_2 peut facilement être obtenues en quantité suffisante sous la forme d'échantillons hautement enrichis en isomère para (60). En effet, nous allons voir que l'enrichissement en ISN des molécules polyatomiques plus lourdes que H_2 , et le maintien d'une population hors-équilibre, représentent des défis expérimentaux de taille.

Méthodes d'enrichissement pour les molécules polyatomiques

La production en quantité suffisante d'échantillons fortement enrichis en ISN de molécules polyatomiques, telle que l'eau, pourrait s'avérer extrêmement utile dans le domaine de l'imagerie médicale, mais est également nécessaire, et sous-jacente, à la compréhension fondamentale des processus de conversion des ISN. Pour l'interprétation des données astrophysiques, la séparation des ISN de l'eau en particulier est nécessaire à l'étude de l'impact de différents processus physico-chimiques sur les glaces interstellaires.

Malgré le fait que les premiers travaux théoriques sur les molécules polyatomiques aient commencé dans les années 1960 (24–26), il a fallu attendre les années 1980 pour voir les premiers succès expérimentaux de séparation, avec le fluorométhane (61). La technique utilisée (dérive induite par la lumière, *Light Induced Drift* (62)) repose sur l'excitation vibrationnelle sélective et en continu de l'isomère ortho. En accordant la fréquence du laser utilisé pour permettre l'excitation à la fréquence de résonance du mode vibrationnel, incluant le décalage par effet Doppler, seulement les molécules ortho voyageant dans une direction sont excitées. Puisque cette excitation augmente la section efficace de collision avec le gaz porteur, le libre parcours moyen des isomères ortho sera diminué en conséquence. Ainsi, une séparation spatiale des ISN est réalisée.

La technique de dérive induite par la lumière fut également utilisée avec succès pour séparer les ISN et mesurer le taux de conversion ortho \leftrightarrow para de l'éthylène (63, 64) et du méthanol (65). L'enrichissement et les mesures de cinétique de conversion en fonction de la pression du gaz ont pu être effectuées par

photolyse sélective de l'isomère ortho du formaldéhyde (66–68). Également, en utilisant la déviation d'un faisceau moléculaire de NH_3 par un champ électrique, Kay et Raymond ont pu obtenir un enrichissement de plus de 95% en isomère para dans le jet (69).

En plus de ces cinq molécules, des tentatives visant la séparation des ISN de la molécule d'eau ont aussi été rapportées. Comme pour l'ammoniac, un jet supersonique composé d'eau et d'un gaz porteur, passant au travers d'un gradient de champ électrique (380 V.cm^{-2}), a été utilisé par Moro *et. al.* pour dévier les molécules d'eau selon leur état rotationnel (70). En effet, un gradient de champ électrique génère une force sur les particules chargées composant la molécule d'eau. Cette force est proportionnelle au gradient du champ électrique, mais aussi au dipôle effectif de la molécule, qui dépend de l'état rotationnel dans lequel celle-ci se trouve (71). Ainsi, les molécules étant dans différents états rotationnels ne feront pas l'expérience de la même force, ce qui permet une séparation spatiale des états rotationnels dans le jet. Comme nous allons voir dans le chapitre suivant, les différents ISN de la molécule d'eau n'ont pas accès aux mêmes états rotationnels, une séparation basée sur ce degré de liberté revient donc également à séparer spatialement les ISN.

Si l'étude de Moro ne portait pas spécialement sur la séparation des ISN, le même principe a été utilisé en 2014 pour séparer les états ortho et para fondamentaux de l'eau en utilisant les réponses différentes de leurs états rotationnels respectifs au gradient de champ électrique (72). En utilisant l'ionisation sélective des ISN par spectroscopie REMPI, les auteurs réussirent à démontrer que les jets moléculaires étaient enrichis à 97 % en isomère ortho et à 74 % en isomère para avec un débit estimé à 1 pL/jour. En ayant recours à ce type de séparation, il a été montré en 2018 que la réactivité de p- H_2O (para H_2O) est différente de celle de o- H_2O (ortho H_2O) (73). La réaction étudiée, un échange de proton entre H_2O et N_2H^+ , procéderait environ 23 % plus vite avec p- H_2O qu'avec o- H_2O . Il est cependant probable que cette différence soit plutôt due aux propriétés des états rotationnels différents de p- H_2O et o- H_2O qu'à leur état de spin nucléaire eux même.

Concernant l'enrichissement en isomère ortho de la molécule d'eau, celui-ci avait déjà été démontré en 2011 par l'équipe de Gil Alexandrowicz, en utilisant non pas la déflexion des molécules par un champ électrique, mais la focalisation par un champ magnétique inhomogène (74). Cette technique, déjà utilisée en 1937 pour mesurer le moment magnétique du proton (75), permet la séparation des ISN directement selon leur moment magnétique, plutôt que par l'intermédiaire des états rotationnels. Dans ce cas, un gradient de champ magnétique hexapolaire agit comme une lentille pour converger une partie des isomères ortho vers un point focal. Une partie seulement des isomères est focalisée car, comme nous allons le voir dans le chapitre de théorie, les isomères ortho existent sous la forme de trois projections de spin différentes qui peuvent être convergée, divergée ou inaffectée par la présence d'un gradient de champ magnétique. Ce dernier cas correspond aussi à la situation de l'isomère para. Ainsi, après passage dans la lentille

magnétique, le point focal est occupé en majorité par une des trois projections de spin correspondant à l'isomère ortho.

Un montage expérimental similaire permettant la séparation magnétique des ISN de l'eau, couplé à la détection par spectroscopie REMPI, a été conçu, fabriqué et installé par Pierre-Alexandre Turgeon et Jonathan Vermette au laboratoire Ayotte de l'Université de Sherbrooke (76, 77). L'avantage principal de ce montage, par rapport à la déflexion électrique, est la densité de molécules au point focal, environ deux ordres de grandeurs supérieure à celle rapportée par déflexion électrique (72), permettant l'utilisation du jet enrichi dans des expériences en phase condensée telle que des réactions chimiques à la surface de la glace, ou la désorption de molécules à partir d'un échantillon solide préalablement enrichi (77).

Les techniques d'enrichissement en jets moléculaires représentent une avancée importante pour l'étude des ISN de l'eau. Cependant, bien que ces méthodes permettent de créer un déséquilibre dans les populations des ISN, elles ne permettent pas de conserver ces populations pour d'éventuelles applications expérimentales, ni d'isoler un échantillon gazeux dans des conditions contrôlées de température permettant de choisir un OPR donné. Pour cela, une alternative relativement simple à mettre en place est le stockage et le confinement d'une distribution d'ISN hors-équilibre en matrice. Nous allons voir à la section suivante qu'avec cette méthode, une simple trempe ou un recuit en température permet de créer un déséquilibre dans les populations d'ISN et de suivre le retour à l'équilibre par spectroscopie.

Confinement et conversion des isomères de spin nucléaire

Le confinement en matrice de gaz rare est une technique utilisée depuis les années 1950 pour étudier des espèces chimiques très réactives ou des interactions intermoléculaires (78–80). En condensant un gaz rare (l'hôte) mélangé avec la molécule d'intérêt (l'impureté) à faible concentration, chaque molécule d'impureté, si elle est suffisamment petite, se retrouve isolée dans une cavité formée par les atomes de la matrice. Ainsi, toutes les interactions intermoléculaires menant à la liquéfaction ou à la cristallisation sont supprimées, et le régime de température où les populations d'ISN deviennent dépendantes de celle-ci devient accessible. Une variation rapide de la température permet alors de créer un déséquilibre dans les populations d'ISN. Pour les molécules suffisamment petites, la rotation reste libre dans les matrices (81), de telle sorte que la spectroscopie infra-rouge permet de suivre le retour à l'équilibre thermodynamique en sondant les populations des niveaux rotationnels et/ou rovibrationnels. Plus de détails sur cette technique seront donnés au chapitre 2.

L'absence d'interactions intermoléculaires, et les températures utilisées dans ce genre d'expériences (4 - 30 K typiquement), font des matrices cryogéniques un excellent modèle pour approcher les conditions

retrouvées dans le milieu interstellaire. Comme nous l'avons déjà précisé, dans ce régime de température et de dilution, les calculs théoriques prévoient que la conversion des ISN de l'eau est extrêmement lente ; tellement lente qu'il devrait être impossible de l'observer expérimentalement. Pourtant, plusieurs études rapportent des temps de conversion de l'ordre de la centaine de minutes.

Par exemple, à 4,2 K, Abouaf-Marguin *et. al.* rapportent des temps de conversion de 100 minutes dans le néon et le xénon, de 650 minutes (≈ 11 heures) dans l'argon, et de 500 minutes dans le krypton (82, 83). Si l'accélération de la conversion dans le néon, le krypton et le xénon, par rapport à l'argon, est expliqué par la présence d'isotopes magnétiques pouvant assister la conversion (83), l'ordre de grandeur rapporté est complètement incompatible avec les prévisions théoriques dans ces conditions ($\sim 10^{10}$ ans à 3 K (35)). De plus, les travaux de Pierre-Alexandre Turgeon montrent que le temps de conversion pour H_2^{18}O est environ deux fois plus court que pour H_2^{16}O à 4,2 K, et que ces temps de conversion sont indépendants de la température en dessous de 10 K (76, 84). À partir d'environ 23 K, les temps de conversion pour ces deux isotopomères deviennent égaux (76). Cette différence entre les temps de conversion pour H_2^{16}O et H_2^{18}O , ainsi que le comportement en température, restent inexpliqués, et sont des observations extrêmement intéressantes pour l'établissement d'un mécanisme de conversion.

Les matrices de gaz rare ne sont pas les seules pouvant être utilisées pour confiner des molécules. En refroidissant du dihydrogène en présence d'un catalyseur tel que FeO_3 , des matrices de p- H_2 sont produites (85, 86). Dans ces matrices à 2,4 K, Fajardo *et. al.* ont rapporté des temps de conversion d'environ 30 minutes pour H_2O (87). Là aussi, des temps de conversion indépendants de la température entre 1,6 et 4 K ont été rapportés récemment par Strom et Anderson (88).

Grâce à la procédure synthétique rapportée par Kurotobi *et. al.* en 2011, permettant d'ouvrir une molécule de C_{60} pour y introduire une molécule d'eau (89), les mesures des temps de conversion sous confinement ne sont pas limitées aux températures cryogéniques. La structure rotationnelle de l'eau dans ce milieu de confinement a été établie en 2012 par différentes techniques expérimentales, et une première mesure du temps de conversion à 3,5 K a rapporté un temps d'environ 12 heures (90). À température ambiante, Meier *et. al.* ont rapporté des temps de conversion de 30 secondes pour H_2^{16}O et 16 secondes pour H_2^{17}O (91). Des preuves d'un mécanisme de conversion bimoléculaire furent apportées en 2014, avec des temps de conversion d'environ 170 minutes et 14 minutes à 5 et 15 K respectivement.

Toutes ces études expérimentales montrent que la conversion des ISN de l'eau, lorsque celle-ci est confinée, se produit par des mécanismes fondamentalement différents de ceux pouvant exister en phase gazeuse, bien que la rotation libre de la molécule et l'absence d'interactions intermoléculaires suggèrent un comportement similaire dans ces deux milieux. La possibilité de la conversion sur des échelles de temps si courtes, la dépendance des cinétiques sur la température et la composition isotopique de la molécule d'eau restent sans explications à ce jour. Cependant, les études dans différents milieux de confinement

semblent indiquer que ceux-ci jouent un rôle majeur dans le processus de conversion des ISN de l'eau ; c'est pourquoi les mécanismes de conversion des ISN de l'eau sous confinement sont l'objet de cette thèse.

Résumé de la problématique

Dans ce chapitre d'introduction, nous avons vu que toute molécule composée de noyaux de spin non nul en positions interchangeable existent sous la forme d'isomères de spin nucléaire. Parmi l'ensemble de molécules respectant ces critères, l'eau joue un rôle particulièrement important dans la communauté astrophysique étant donné son abondance dans le milieu interstellaire. Malgré le fait que peu de choses soient connues de l'impact de processus physico-chimiques sur les populations d'ISN de l'eau, ce type d'isomérisation est au centre d'un certain nombre d'interprétations quant à l'information qu'elle peut fournir sur l'histoire des corps célestes.

Nous avons vu que ce manque de connaissances est surtout dû au manque de techniques expérimentales permettant de faire des expériences en conditions contrôlées en laboratoire. Cela a mené à l'utilisation de matrices pour étudier les ISN dans des conditions de température et de dilution se rapprochant de celles du milieu interstellaire. Cependant, les cinétiques et mécanismes de conversion des ISN de l'eau mesurés dans ces conditions sont largement incompatibles avec les prédictions théoriques, et cette observation forme la base sur laquelle reposent les hypothèses qui ont guidé cette thèse.

Après les considérations théoriques du chapitre 1, nous verrons au chapitre 2 qu'il existe un certain nombre de signatures spectroscopiques révélatrices d'une forte perturbation de la dynamique de la molécule d'eau lorsque celle-ci est confinée en matrice de gaz rare. Cette dynamique fera l'objet du chapitre 3, où seront exposés les résultats de simulations par dynamique moléculaire effectuées à l'aide d'un code informatique spécialement développé pour cette problématique. Les résultats de ce chapitre serviront en plus de validation à un modèle de chimie quantique, déjà proposé dans la littérature, qui sera utilisé ici pour montrer comment la conversion est possible aux températures cryogéniques et pourquoi la vitesse de conversion des ISN de l'eau dépend de sa composition isotopique.

CHAPITRE 1 : THÉORIE

Ce premier chapitre présente les concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la problématique. En premier lieu, la molécule d'eau et ses degrés de liberté sont examinés. Ceux-ci sont classifiés selon leurs propriétés de symétrie ; quelques notions de théorie des groupes sont présentées pour cela. Les isomères de spin nucléaire et leur lien avec la structure du diagramme d'énergie rotationnelle de la molécule d'eau sont ensuite présentés.

1.1 La molécule d'eau

1.1.1 Structure géométrique

Molécule triatomique non linéaire, de formule générale XY_2 , l'eau est composée de deux atomes d'hydrogène, élément le plus abondant dans l'univers, et d'un atome d'oxygène. Sa structure tridimensionnelle est représentée à la figure 1, où apparaissent également les *axes principaux* du référentiel moléculaire a , b et c . Ces axes ont pour origine le centre de masse (CM) de la molécule et servent à définir les positions atomiques. Ces positions sont définies par deux paramètres intrinsèques à la molécule : la distance r_e entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène, et l'angle θ_e formé par ces trois atomes. La valeur d'équilibre de ces paramètres, basée sur un calcul de structure électronique pour une molécule isolée, sont $r_e = 0,957 \text{ \AA}$ et $\theta_e = 104,5^\circ$ (92).

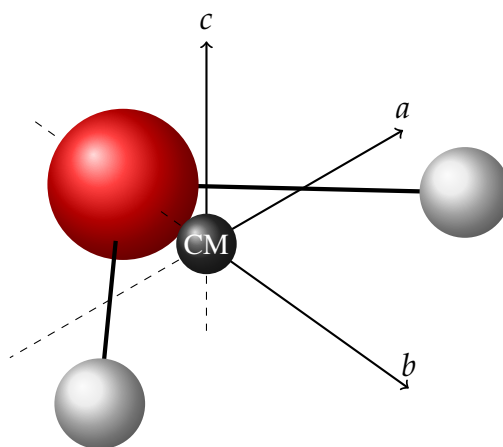


Figure 1 Définition du référentiel de la molécule d'eau. L'atome d'oxygène est représenté en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et le centre de masse (CM) en noir.

Les atomes d'oxygène et d'hydrogène ont tous les deux des isotopes naturels : ^{16}O , ^{17}O , et ^{18}O , pour l'oxygène, et ^1H et ^2H pour l'hydrogène. L'abondance relative de ces différents isotopes est donnée au tableau 1 (93).

Tableau 1 Abondance relative des isotopes naturels des atomes d'oxygène et d'hydrogène (93).

Isotopes	^1H	^2H	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Abondances relatives (%)	>99,99	< 0,01	99,757	0,038	0,205

Exception faite des légères différences liées à l'énergie de point zéro, la composition isotopique de la molécule d'eau ne change pas sa structure géométrique d'équilibre (92). Cependant, les différentes masses des isotopes changent ses constantes rotationnelles, qui sont inversement proportionnelles aux moments d'inertie selon les axes principaux, et la distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène (d_{CM}), calculée selon l'équation :

$$d_{CM} = \frac{2m_H}{2m_H + m_O} r_e \cos(\theta_e/2) \quad [1.1]$$

Ces changements sont récapitulés au tableau 2 pour les trois isotopomères de l'eau qui seront rencontrés au cours de ce document.

Tableau 2 Masses des atomes, constantes rotationnelles, et distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène pour trois isotopomères de l'eau (92).

	m_O (u.m.a)	m_H (u.m.a)	A (cm^{-1})	B (cm^{-1})	C (cm^{-1})	d_{CM} (Å)
H_2^{16}O	15,990	1,007	27,865	14,504	9,296	0,0655
H_2^{18}O	17,995	1,007	27,516	14,504	9,256	0,0590
D_2^{16}O	15,990	2,014	15,414	7,268	4,851	0,1179

Une description complète de la molécule d'eau nécessite de se pencher sur ses degrés de liberté électroniques et nucléaires. Avant de procéder à une telle analyse, certains résultats de la théorie des groupes sont présentés. Ces résultats serviront de base pour discuter des propriétés de transformations des différents degrés de liberté de la molécule d'eau.

1.1.2 Théorie des groupes

La théorie des groupes est un outil très puissant en sciences qui permet, par exemple, de classer les particules élémentaires, de discuter de propriétés de conservation d'un système ou de trouver des règles

de sélection en spectroscopie (2). Ce qui fait sa force théorique, mais aussi sa complexité, est le niveau d'abstraction associé à sa formulation. Elle sera utilisée ici pour classer les différents degrés de liberté de la molécule d'eau. Les informations rapportées ici sont principalement adaptées des références (94–96).

La théorie des groupes est la description mathématique de la symétrie. Par “symétrie”, on entend l'invariance par rapport à un ensemble d'opérations : par exemple la rotation d'une sphère par rapport à n'importe quel axe passant par son centre, ou la rotation de 60° d'un triangle équilatéral laisse invariants ces objets. De la nature de ces opérations va dépendre le type de groupe. Au sens mathématique du terme, un groupe est un ensemble d'éléments qui obéissent à certains critères lorsqu'ils sont combinés selon une règle donnée. Ces critères sont :

1. la clôture : le résultat de la combinaison de deux éléments du groupe doit donner un autre élément du groupe,
2. l'associativité : si O , P et Q sont membres du même groupe, alors la relation suivante est satisfaite : $O * (P * Q) = (O * P) * Q$, où le caractère $*$ désigne la règle de combinaison,
3. l'identité : tout groupe doit contenir un membre E qui, lorsque combiné à n'importe quel autre membre du groupe O selon la règle choisie laisse O inchangé : $E * O = O * E = O$,
4. l'inverse : chaque élément du groupe doit avoir un inverse qui fait partie du groupe.

Pour donner deux exemples, on peut citer l'ensemble des nombres entiers de 1 à 10, avec l'addition comme règle de combinaison. Cette ensemble ne forme pas un groupe car la première règle n'est pas satisfaite : $10+1=11$, qui n'est pas membre de l'ensemble. Par contre, l'ensemble de tous les nombres réels, excluant zéro, avec la multiplication comme règle de combinaison forme un groupe car tous les critères sont remplis.

Le premier type de groupe à aborder ici est le *groupe complet de permutation-inversion nucléaire* (CNPI pour *Complete Nuclear Permutation-Inversion*), qui trouve son origine dans le fait que lorsque qu'on identifie des atomes identiques d'une molécule, plusieurs permutations sont possibles. Un exemple est donné à la figure 2 pour les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau.

Cette opération de permutation est notée (12) pour signifier que les étiquettes que l'on attribue aux noyaux d'hydrogène peuvent être permutées sans changer la nature physique de la molécule d'eau. De même, l'inversion de la position de tous les atomes (électrons et noyaux) par rapport au centre de masse ne change pas la nature de la molécule, cette opération, notée E^* , fait aussi partie du groupe CNPI. Les opérations (12) et E^* étant définies, et avec les postulats 1 et 3 de la théorie des groupes, on a en plus l'opération (12)*, combinaison de (12) et E^* , et l'opération E , l'identité, qui font partie du groupe CNPI.

Le nombre d'éléments dans le groupe CNPI est une fonction factorielle du nombre d'atome identiques présents dans une molécule. Pour le C_{60} par exemple, on a $60! \approx 10^{82}$ permutations possibles pour

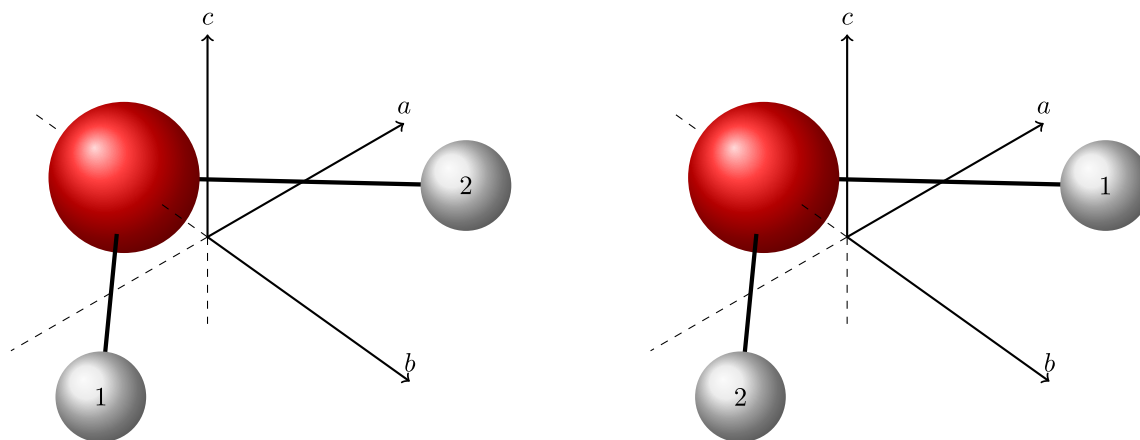


Figure 2 Permutation des atomes d'hydrogène.

identifier les atomes de carbone. Il est clair que toutes ces permutations ne sont pas pertinentes, non seulement à cause de leur redondance, mais aussi parce que certaines de ces permutations peuvent impliquer des conversions entre des structures moléculaires qui sont impossibles en réalité (e.g. nécessitant la rupture de liaisons interatomiques). La permutation entre deux atomes identiques sur une molécule comme CH_2F_2 est un exemple. On parle alors d'opérations *infaisables*, et on définit le groupe de *symétrie moléculaire* (MS pour *Molecular Symmetry*) en retirant ces opérations du groupe CNPI. Cependant, pour H_2O , les groupes CNPI et MS sont les mêmes.

Les groupes CNPI et MS sont construits sur des arguments d'invariance de l'Hamiltonien de la molécule d'eau, qui ne dépend que des distances électrons/noyaux, électrons/électrons et noyaux/noyaux. L'invariance géométrique est utilisée pour construire le *groupe ponctuel de symétrie* de la molécule, bien connu en chimie, ainsi que son *groupe de rotation*. La rotation de 180° autour de l'axe B , notée C_{2b} , et la réflexion dans les plans BC et AB , notées σ_{bc} et σ_{ab} respectivement, sont les trois opérations géométriques qui laissent la molécule d'eau inchangée. Avec l'identité, ces éléments forment le groupe ponctuel de symétrie C_{2v} auquel la molécule d'eau appartient. Le groupe de rotation est formé par l'ensemble des rotations équivalentes aux opérations du groupe ponctuel de symétrie. Ce groupe sera discuté plus en détails au chapitre 4.

À chaque opération de symétrie du groupe C_{2v} , on peut associer un opérateur qui agit sur la fonction d'onde de molécule. Une valeur propre est associée à chacun de ces opérateurs. La valeur de l'opérateur \hat{E} est triviale, puisque cet opérateur laisse la molécule inchangée, celle-ci vaut $+1$. Pour les autres opérateurs \hat{O} du groupe C_{2v} ($\hat{O} = \hat{C}_{2b}, \hat{\sigma}_{bc}, \hat{\sigma}_{ab}$) on a $\hat{O}^2 = \hat{E}$, dont la valeur propre est $+1$, puisque l'application successive de ces opération de symétrie deux fois de suite revient à laisser la molécule inchangée. Dans ce cas, on peut montrer que les valeurs propres des opérateurs \hat{O} sont ± 1 (95). Les valeurs propres associées à l'ensemble des opérateurs du groupe C_{2v} ne sont cependant pas indépendantes. En effet, puisque les éléments de symétrie forment un groupe, l'application successive de deux opérateurs différents est

équivalente à l'application d'un seul autre opérateur du groupe, de telle sorte que l'ensemble des valeurs propres possibles est contraint par cette relation de clôture. Par exemple, puisque $\hat{C}_{2b}\hat{\sigma}_{bc} = \hat{\sigma}_{ab}$, on a que le produit des valeurs propres de \hat{C}_{2b} et $\hat{\sigma}_{bc}$ est égal à la valeur propre de $\hat{\sigma}_{ab}$. Ainsi, seuls quatre ensembles de valeurs propres respectant la relation de clôture sont possibles et ceux-ci sont donnés dans la *table de caractères* du groupe ponctuel C_{2v} , donnée au tableau 3. Dans ce tableau figure également l'équivalence des opérations de symétrie avec la notation du groupe de Klein (groupe V pour *Viergruppe*, ou groupe D_4 selon les auteurs), parfois rencontré dans la littérature plus ancienne (25, 97).

Tableau 3 Table de caractères du groupe C_{2v} .

Groupe CNPI/MS	E	(12)	E^*	$(12)^*$
Groupe ponctuel	\hat{E}	\hat{C}_{2b}	$\hat{\sigma}_{bc}$	$\hat{\sigma}_{ab}$
Groupe de Klein	E	C_2^b	C_2^a	C_2^c
$A_1 (A)$	1	1	1	1
$A_2 (B_b)$	1	1	-1	-1
$B_1 (B_a)$	1	-1	1	-1
$B_2 (B_c)$	1	-1	-1	1

Chaque ensemble de valeurs propres est étiqueté par sa *représentation irréductible*, servant à résumer les propriétés de transformations possibles pour un objet appartenant au groupe C_{2v} . Les représentations irréductibles dans la notation du groupe de Klein sont donnés entre parenthèses. Pour le groupe C_{2v} , la lettre A (B) indique une valeur propre de +1 (-1) pour l'opérateur \hat{C}_{2b} , signifiant le caractère symétrique (antisymétrique) lors d'une rotation par rapport à l'axe de symétrie de l'objet, et l'indice est relatif à la valeur propre de l'opérateur $\hat{\sigma}_{bc}$. Ces représentations permettent d'identifier rapidement les propriétés de transformations des différents degrés de liberté de la molécule.

À partir du tableau 3, on peut construire une table de multiplication des représentations irréductibles du groupe pour retrouver facilement la représentation d'un produit de deux fonctions de représentations différentes. Par exemple, $B_1 \otimes B_2 = (1, 1, -1, -1) = A_2$.

Tableau 4 Table de multiplication pour les représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

1.1.3 Degrés de liberté

Une molécule d'eau possède neuf degrés de liberté associés aux mouvements des trois atomes la constituant. Trois de ces degrés de liberté sont associés au mouvement du centre de masse, qui est libre en phase gazeuse. Aucun état quantique de la molécule n'est associé à la translation dans ce cas là, ce mouvement n'est donc pas traité. Nous allons voir au chapitre 4 qu'il en va autrement lorsque que le mouvement du centre de masse est restreint par le confinement. Trois autres degrés de liberté sont associés à la rotation autour des trois axes principaux a , b et c , et les trois degrés de liberté restants sont associés aux vibrations. De plus, puisque les atomes possèdent une structure interne, les degrés de liberté électroniques sont également examinés.

Rotations

Le mouvement de rotation sera traité en détail au chapitre 4, nous précisons ici seulement quelques résultats de ce traitement. La molécule d'eau est un rotateur asymétrique, c'est-à-dire que les trois moments d'inertie A , B et C associés aux rotations autour de ses trois axes a , b et c sont différents. Puisque la molécule possède trois degrés de liberté rotationnels, son état rotationnel est spécifié par trois nombres quantiques. Tel qu'expliqué au chapitre 4, il n'existe pas un ensemble de bon nombre quantique qui permette de spécifier l'état d'un rotateur asymétrique. Seul le moment angulaire rotationnel, noté J , est un bon nombre quantique. En plus de J , K_a et K_c sont utilisés comme étiquettes pour identifier les niveaux rotationnels. Ces deux étiquettes correspondent à la projection de J sur les axes a et c (Fig. 1), et la symétrie de l'état rotationnel est donnée par les parités de K_a et K_c , tel qu'indiqué au tableau 5. Le diagramme d'énergie rotationnelle, obtenu en diagonalisant l'Hamiltonien du rotateur asymétrique, est montré à la figure 5.

Tableau 5 Symétrie des états du rotateur asymétrique.

K_a	K_c	Γ
pair	pair	A_1
pair	impair	B_1
impair	pair	B_2
impair	impair	A_2

Vibrations

La molécule d'eau possède trois modes normaux de vibrations, qui sont des combinaisons linéaires des déplacements cartésiens des trois atomes. Ces modes normaux sont schématisés à la figure 3 et noté ν_1

pour le mode d'élongation symétrique, ν_1 pour le mode de cisaillement, et ν_3 pour le mode d'élongation asymétrique.

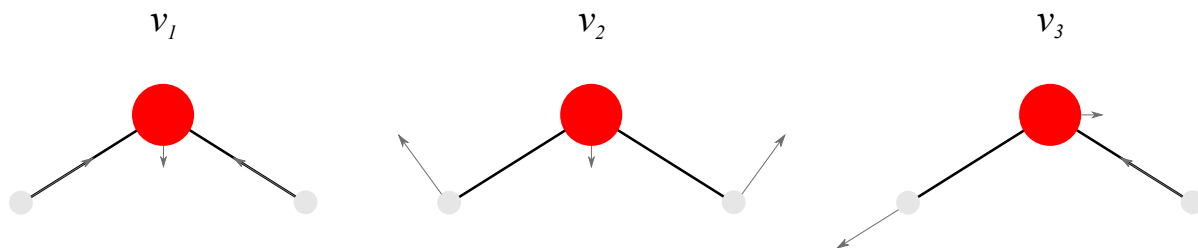


Figure 3 Modes normaux de vibrations de H_2O . Les vecteurs montrent le sens de déplacement des atomes.

Les propriétés de transformation de chaque mode sont données par les propriétés de transformations des vecteurs de déplacement correspondant. Ainsi, on voit que les vecteurs de déplacement des modes ν_1 et ν_2 obtenus après l'application successive des opérations du groupe C_{2v} , sont indiscernables des vecteurs initiaux. Ces modes ont donc la représentation A_1 , totalement symétrique. Au contraire, la combinaison des vecteurs de déplacement du mode ν_3 se transforme selon B_2 , c'est donc la symétrie de ce mode de vibration.

En l'absence d'interactions entre les différents modes vibrationnels, l'état vibrationnel fondamental de la molécule d'eau est donné comme un produit des trois fonctions d'onde vibrationnelles et sa symétrie est donnée par :

$$\Gamma_{\text{vib}} = \Gamma_{\nu_1}^{v_1} \otimes \Gamma_{\nu_2}^{v_2} \otimes \Gamma_{\nu_3}^{v_3} = A_1^{(v_1+v_2)} \otimes B_2^{v_3} = B_2^{v_3} \quad [1.2]$$

où Γ est la représentation de la fonction et v_i est le nombre de quanta vibrationnel dans le mode ν_i . Dans l'état fondamental, $v_1 = v_2 = v_3 = 0$, la symétrie de cet état est donc A_1 .

Structure électronique

La molécule d'eau est composée de dix électrons. Dans la théorie des orbitales moléculaires (OM), ces électrons sont répartis dans les OM formées par combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) (95). Les combinaisons d'OA choisies sont celles qui sont adaptées à la symétrie de la molécule, c'est-à-dire celles qui se transforment selon l'une des représentations du groupe C_{2v} . Toutes les OA de l'atome d'oxygène ($1s_O$, $2s_O$, $2p_{x_O}$, $2p_{y_O}$ et $2p_{z_O}$) répondent à ce critère car elles se trouvent sur l'axe de symétrie de la molécule. Pour les orbitales $1s$ localisées sur les atomes d'hydrogène par contre, les opérations \hat{C}_{2v} et $\hat{\sigma}_{bc}$ transforment ces orbitales l'une dans l'autre. Ces fonctions ne sont pas des fonctions propres des opérateurs \hat{C}_{2v} et $\hat{\sigma}_{bc}$, mais les fonctions formées par combinaisons linéaires de $1s_{H_1}$ et $1s_{H_2}$ le sont. Le tableau 6 montre les sept OA utilisées pour construire les OM de H_2O .

Tableau 6 Fonctions de bases utilisées pour la formation des orbitales moléculaire de la molécule d'eau, leurs propriétés de transformations par rapport aux opérations de symétrie de groupe C_{2v} et la représentation associée.

OA	\hat{E}	\hat{C}_{2b}	$\hat{\sigma}_{bc}$	$\hat{\sigma}_{ab}$	Représentation
$1s_{H_1} + 1s_{H_2}$	1	1	1	1	A_1
$1s_{H_1} - 1s_{H_2}$	1	-1	-1	1	B_2
$1s_O$	1	1	1	1	A_1
$2s_O$	1	1	1	1	A_1
$2p_{xO}$	1	1	1	1	A_1
$2p_{yO}$	1	-1	-1	1	B_2
$2p_{zO}$	1	-1	1	-1	B_1

Afin de simplifier les calculs de structure électronique, seules les OA de même symétrie sont combinées entre elles pour former les OM de H_2O (95). Ainsi, les OA $1s_{H_1} + 1s_{H_2}$, $2s_O$, $2s_O$ et $2p_{xO}$ donnent quatre OM de symétrie A_1 , les OA $1s_{H_1} - 1s_{H_2}$ et $2p_{yO}$ donnent deux OM de symétrie B_2 et la septième OM, de symétrie B_1 , est formée par l'OA $2p_{zO}$. Un calcul de structure électronique avec cette base permet de déterminer les OM de plus basse énergie qui sont occupées, et on trouve alors la configuration électronique de l'état fondamental de H_2O , en terme des symétries orbitales :

$$\Gamma_{\text{elec}} = (A_1)^2 \otimes (A_1)^2 \otimes (B_2)^2 \otimes (A_1)^2 \otimes (B_1)^2 = A_1 \quad [1.3]$$

Les termes sont au carré car chaque orbitale est doublement occupée par deux électrons de spins opposés. Le spin, degré de liberté intrinsèque aux particules élémentaires et sans aucun équivalent classique, est en général négligé en première approximation dans l'Hamiltonien moléculaire et n'intervient que lorsque l'on s'intéresse aux interactions fines, de l'ordre de 10 cm^{-1} , ou hyperfines, de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} (98). Celui-ci joue évidemment un rôle majeur dans cette thèse, et est discuté dans les lignes qui suivent.

Spin nucléaire

Le spin d'une particule est son moment angulaire intrinsèque, et est un multiple entier ou demi entier de la constante de Planck réduite \hbar . Dans la limite classique où \hbar tend vers zéro, ce degré de liberté disparaît, c'est pourquoi il n'existe aucun équivalent macroscopique de ce type de moment angulaire. Le spin est généralement noté \mathbf{S} pour un électron et \mathbf{I} pour un noyau. Puisque ces particules ne sont pas électriquement neutres, des moments dipolaires magnétiques sont associés à ces moments angulaires (95) :

$$\boldsymbol{\mu}_e = \frac{-g_e e \hbar}{2m_e c} \mathbf{S} \quad \boldsymbol{\mu}_N = \frac{g_N e \hbar}{2m_p c} \mathbf{I} \quad [1.4]$$

où g_e et g_N sont les facteurs de Landé électronique et nucléaire respectivement, e est la charge de l'électron, m_e sa masse, m_p la masse du proton et c la vitesse de la lumière.

Tout comme le moment angulaire orbitalaire en mécanique quantique, le moment angulaire de spin est caractérisé par sa norme I et sa projection sur un axe de quantification (l'axe z par convention) $m_I = -I, -I + 1, \dots, I$, et un état de spin nucléaire est noté à l'aide du ket $|I, m_I\rangle$. Dans le cas où plusieurs sources de spin sont présentes, le moment angulaire de spin total est restreint aux valeurs données par la série de Clebsch-Gordan (2) :

$$I = I_1 + I_2, I_1 + I_2 - 1, \dots, |I_1 - I_2| \quad [1.5]$$

Pour la molécule d'eau constituée de l'isotope de l'atome d'oxygène le plus abondant, il existe deux sources de spin nucléaire, qui sont les deux noyaux d'hydrogène constitués simplement d'un proton. Le proton, comme l'électron, possède un spin $I = \frac{1}{2}$. Les valeurs possibles pour m_I sont donc $m_I = \pm\frac{1}{2}$, qui sont généralement représentées par $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ pour $+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ respectivement. Il existe alors quatre ensembles de projections possibles pour les spins nucléaires des deux protons : $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$, $|\downarrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$. Cependant, comme les deux protons sont strictement identiques et équivalents du point de vue chimique (pour une molécule isolée, rien ne permet de les distinguer), les états $|\uparrow\downarrow\rangle$ et $|\downarrow\uparrow\rangle$ ne sont pas de bons états quantiques car il ne respectent pas le principe d'indiscernabilité. Les états quantiques qui respectent ce principe sont écrits comme des combinaisons linéaires $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$ et $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$. Les quatre états de spin nucléaire possibles pour la molécule d'eau peuvent alors être classifiés selon leurs propriétés de transformation sous l'opération de permutation des protons : on a trois états symétriques ($|1, 0\rangle$ et $|1, \pm 1\rangle$, notés o-H₂O pour ortho), et un état antisymétrique à la permutation ($|0, 0\rangle$, noté p-H₂O pour para) :

$$\begin{aligned} \text{p-H}_2\text{O} : |0, 0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) & \text{o-H}_2\text{O} : \begin{cases} |1, -1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1, 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1, +1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \end{cases} \end{aligned}$$

La figure 4 montre une représentation vectorielle de ces quatre états, les cônes bleus et oranges servant à représenter l'indétermination dans les composantes x et y des moments angulaires \mathbf{I}_1 et \mathbf{I}_2 . En prenant le produit scalaire entre les opérateurs $\hat{\mathbf{I}}_1$ et $\hat{\mathbf{I}}_2$, on peut montrer que l'angle entre les deux vecteurs est environ $70,5^\circ$ pour les états triplets, et est rigoureusement 180° pour l'état singulet (2). Les quatre états de spins nucléaires peuvent, comme les autres degrés de libertés de la molécule d'eau, être classés selon leur symétrie. Avec le tableau 3, on trouve que les états ortho sont de symétrie A_1 alors que l'état para est de symétrie B_2 .

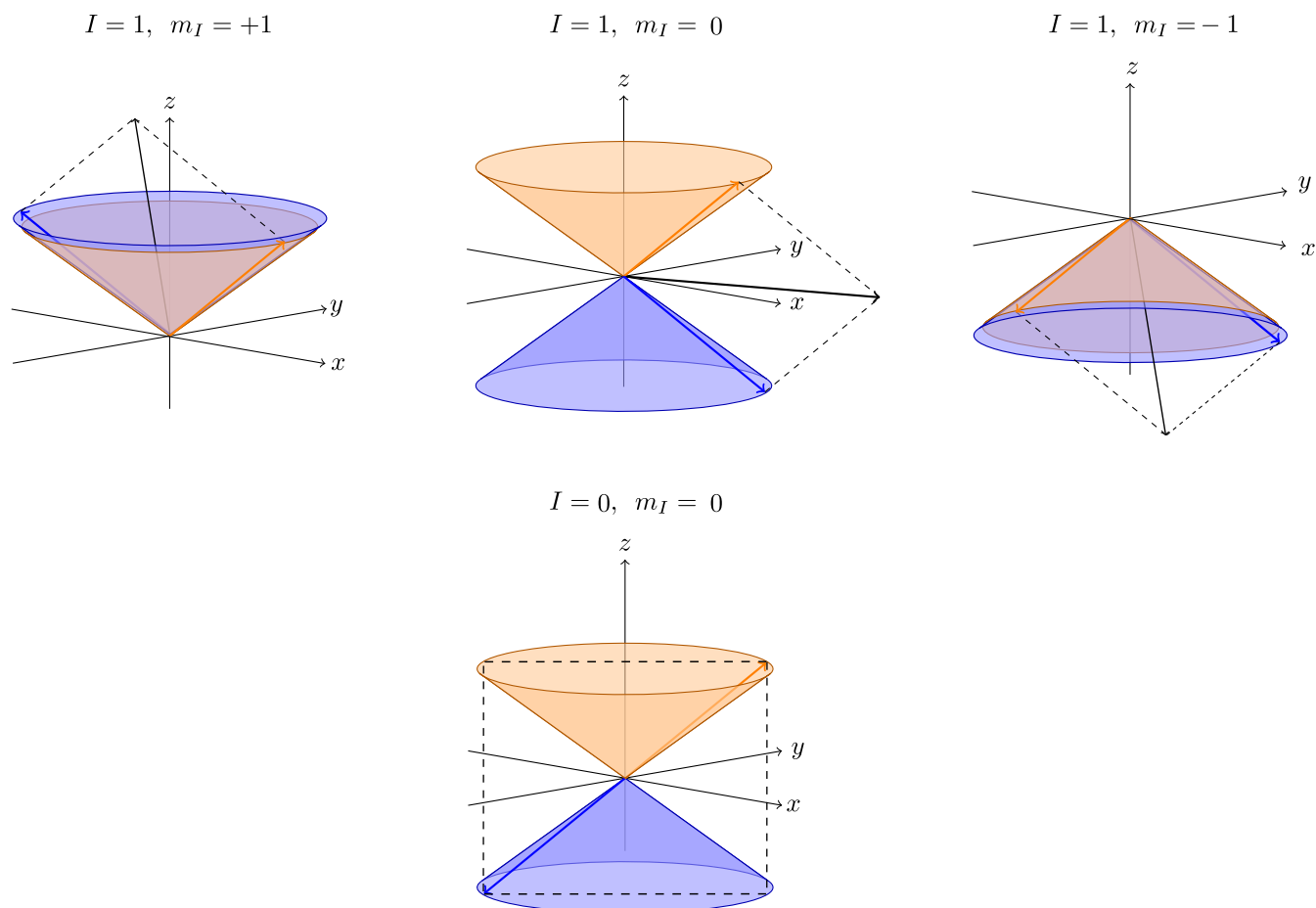


Figure 4 Modèle vectoriel pour le couplage de deux moments angulaires de spin.

1.2 Les isomères de spin nucléaire

En principe, pour faire passer une molécule d'eau d'un état de spin nucléaire ortho vers un état para et vice-versa, il est nécessaire de modifier la projection du spin m_I d'un des protons, par le biais d'une interaction magnétique impliquant μ_N . Cependant, comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, les interactions possibles entre le moment dipolaire magnétique de spin et les sources de champ magnétiques intramoléculaires pour une molécule d'eau isolée sont extrêmement faibles, de l'ordre de 10^{-7} cm^{-1} (35, 98). La conversion d'un état de spin nucléaire vers un autre est alors un processus extrêmement peu probable pour une molécule isolée, et à toutes fins pratiques, les molécules ortho et para peuvent être considérées comme tout à fait distinctes. On parle alors d'isomères de spin nucléaire.

1.2.1 Principe de Pauli

Nous avons vu à la section précédente que, puisque les deux protons de la molécule d'eau sont strictement équivalents, toutes les permutations possibles doivent être prises en compte pour décrire correctement la fonction d'onde de spins nucléaire. L'opération de permutation de particules identiques est au cœur d'un principe fondamental de la nature, le *principe de Pauli*. Celui-ci stipule que la fonction d'onde totale d'un système doit être antisymétrique sous l'opération de permutation de fermions, et symétrique pour la permutation de bosons. Puisque les protons sont des fermions, la fonction d'onde totale de la molécule d'eau doit être antisymétrique lorsque ceux-ci sont permutés.

En première approximation, on considère que l'Hamiltonien moléculaire est séparable (95). Pour respecter le principe de Pauli, les différentes composantes de la fonction d'onde totale doivent alors se combiner de manière à donner une fonction antisymétrique (B_1 ou B_2 pour une molécule du groupe C_{2v}) sous l'opération de permutation (12) du tableau 3. Puisque les fonctions d'onde vibrationnelle et électronique sont toutes les deux du type A_1 , seules les composantes de spin nucléaire et rotationnelle peuvent se combiner de manière à donner une fonction d'onde totale de la bonne symétrie. Il en résulte que les états de spin nucléaire antisymétriques par rapport à la permutation, les états para, se combinent seulement avec des états rotationnels de type A_1 ou A_2 . Inversement, les états de spins nucléaires ortho, symétriques lors de la permutation des protons, se combinent avec des états rotationnels de symétrie B_1 ou B_2 .

Cette relation entre les fonctions d'onde de spins nucléaire et rotationnelle permet de séparer le diagramme d'énergie rotationnelle de l'eau pour les espèces ortho et para, comme montré à la figure 5. Sur cette figure, les niveaux rotationnels sont étiquetés selon le ket $|J_{K_a K_c}\rangle$, où J est le moment angulaire rotationnel de la molécule, et K_i sa projection sur l'axe i du référentiel moléculaire (voir figure 1). Plus de détails sur cette notation, ainsi que la méthode utilisée pour déterminer la symétrie des états rotationnels, sont donnés au chapitre 4.

En plus de l'aspect fondamental du principe de Pauli, celui-ci a une application pratique bien utile en spectroscopie. En effet, puisque les états de spin nucléaires ortho et para n'ont pas accès aux mêmes états rotationnels, il existe un ensemble de transitions rotationnelles caractéristiques et exclusives à chacun des isomères de spin. Ainsi, des techniques standards de spectroscopie rotationnelles ou rovibrationnelles permettent de quantifier les populations ortho et para et d'étudier leur cinétique de conversion. Ces études feront l'objet du chapitre suivant.

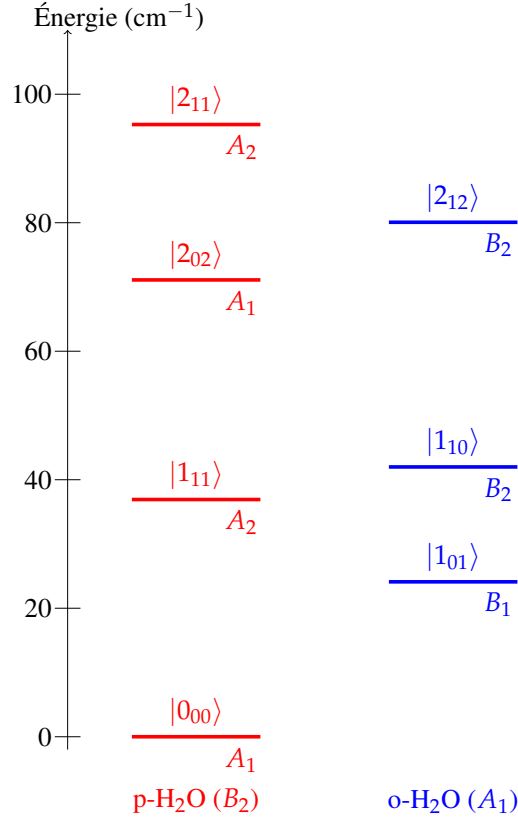


Figure 5 Diagramme rotationnel pour la molécule d'eau en phase gazeuse. Seuls les niveaux d'énergie inférieurs à 100 cm^{-1} sont montrés.

1.2.2 Population des niveaux rotationnels

En plus des outils spectroscopiques, on peut utiliser la thermodynamique statistique pour quantifier théoriquement les populations des états rotationnels. Pour un niveau rotationnel i donné, la fraction des molécules $\frac{n_i}{n}$ occupant ce niveau à l'équilibre est donnée par la distribution de Boltzmann :

$$\frac{n_i(T)}{n} = \frac{g_i}{Z(T)} \exp(-E_i/k_B T) \quad [1.6]$$

où g_i est la dégénérescence du niveau i , E_i son énergie, $Z(T) = \sum_i g_i \exp(E_i/k_B T)$ la fonction de partition, k_B la constante de Boltzmann et T est la température. Puisque l'on peut considérer les isomères de spin comme des entités distinctes, on peut séparer la fonction de partition en deux termes $Z(T) = Z_{ortho}(T) + Z_{para}(T)$. Ces fonctions de partition rotationnelles peuvent se calculer séparément en prenant

les énergies des niveaux rotationnels associés à ortho et para :

$$Z_{para}(T) = \sum_p (2J_p + 1) \exp(-E_p/k_B T) \quad [1.7]$$

$$Z_{ortho}(T) = 3 \sum_o (2J_o + 1) \exp(-E_o/k_B T) \quad [1.8]$$

où la dégénérescence de spin, en plus de la dégénérescence rotationnelle $2J+1$, est prise en compte pour les niveaux ortho et les sommes se font sur les niveaux d'énergie rotationnelle para et ortho séparément. Les populations relatives des deux premiers niveaux ortho et para sont tracées à la figure 6 en fonction de la température. On voit qu'en dessous de 10 K, seuls les niveaux fondamentaux ortho et para sont peuplés de manière appréciable.

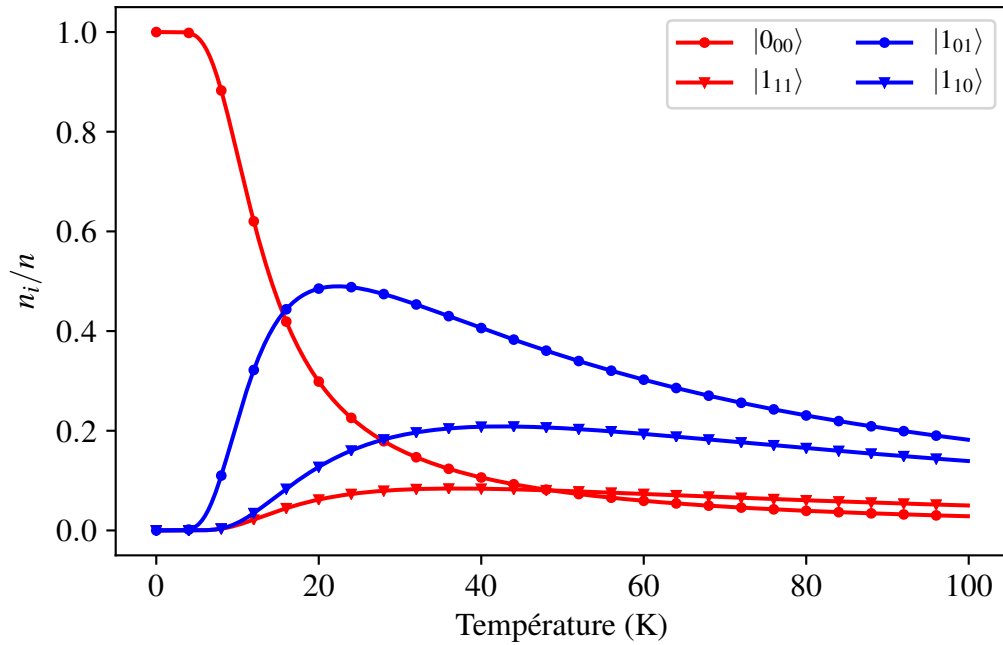


Figure 6 Populations des deux premiers niveaux ortho et para en fonction de la température.

Les fonctions de partition Z_{ortho} et Z_{para} sont tracées en fonction de la température à la figure 7. Les niveaux d'énergie jusqu'à $J = 10$ sont utilisés pour calculer ces fonctions. Sur cette figure se trouve également le ratio ortho/para (OPR pour *Ortho to Para Ratio*) défini comme le ratio entre la population de molécules ortho et la population de molécules para à l'équilibre thermodynamique. Quand la température tend vers le zéro absolu, l'OPR tend vers zéro car le niveau rotationnel fondamental est un état para. Il n'existe alors aucune molécule dans l'état ortho dans cette limite. On voit d'ailleurs que la fonction de partition ortho est nulle dans ce domaine de température puisque un seul niveau para, le niveau fondamental, est peuplé de manière significative. Au contraire, lorsque la température augmente, les molécules occupent

globalement le même nombre d'états rotationnels associés à ortho et para, de telle sorte que l'OPR est dominé par la statistique de spins nucléaire. Comme il existe trois fois plus d'états ortho que d'état para, l'OPR d'équilibre tend vers trois au dessus d'environ 50 K.

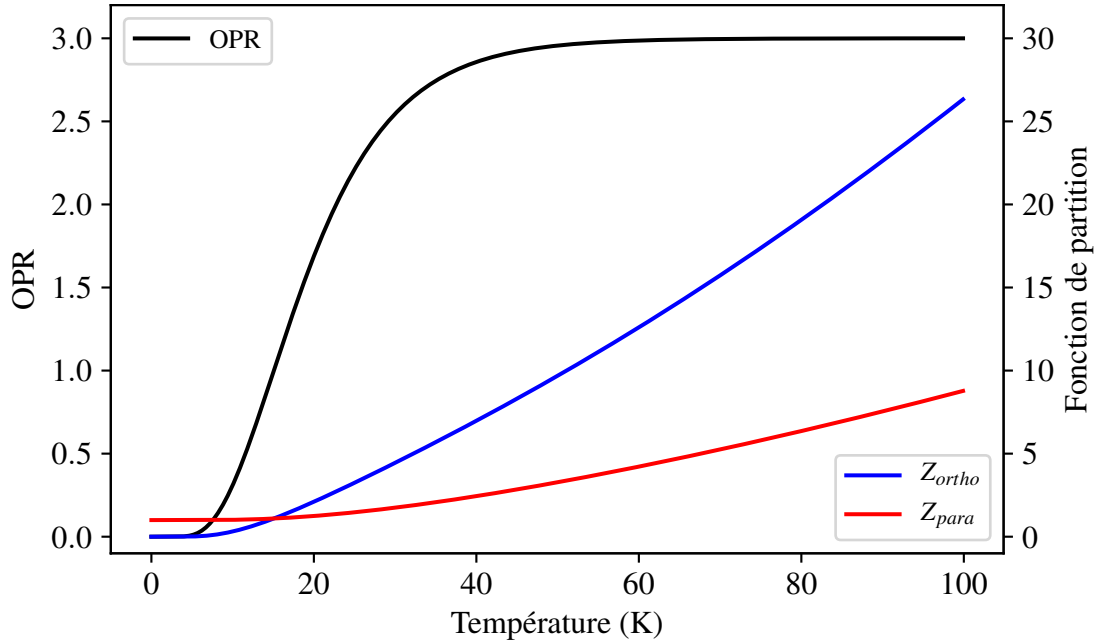


Figure 7 Ratio ortho/para d'équilibre et fonctions de partition en fonction de la température.

La figure 7 montre que si l'équilibre thermodynamique est atteint, l'OPR peut servir de mesure de température en dessous d'environ 50 K. On parle alors de *température de spin*, par opposition à la température cinétique généralement employée ou à la température rotationnelle déduite de la distribution de population des molécules d'eau parmi les niveaux rotationnels (Eq. 1.6).

CHAPITRE 2 : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET ISOLATION EN MATRICES CRYOGÉNIQUES

Dans ce chapitre, une revue de littérature portant sur les études spectroscopiques de l'eau en matrice de gaz rares est présentée. Après une introduction générale sur les matrices de gaz rare, les différentes signatures spectroscopiques du confinement sont soulignées. Ensuite, les cinétiques et mécanismes de conversion des isomères de spin nucléaire rapportés dans la littérature sont abordés. Enfin, les derniers travaux réalisés à l'Université de Sherbrooke, qui ont motivé cette thèse, sont présentés.

2.1 Les matrices de gaz rare

Les matrices de gaz rare constituent les cristaux les plus simples possibles (99). Formées par un seul type d'atome, elles cristallisent dans la structure cubique face centrée, où chaque atome interagit avec ses voisins par des interactions de van der Waals. Quelques propriétés des cristaux de gaz rares sont répertoriées au tableau 7.

Tableau 7 Quelques propriétés des cristaux de gaz rare (99).

Atome	Masse (u.m.a)	Paramètre de maille (Å)	T _{sublimation} (K)	ω_D (cm ⁻¹)
Ne	20	4,43	9	52
Ar	40	5,32	30	65
Kr	84	5,67	46	50
Xe	131	6,15	60	44

Le paramètre ω_D est la fréquence de Debye du cristal, fréquence au dessus de laquelle il n'existe plus aucun mode de vibration (100). En effet, comme pour les molécules polyatomiques non linéaires, les cristaux possèdent $3N-6$ degrés de liberté vibrationnels, où N est le nombre d'atomes dans le cristal. Puisqu'en général, N est de l'ordre de 10^{23} , on peut approximer le nombre d'états vibrationnels par $3N$.

Chacun de ces $3N$ modes de vibration correspond à une combinaison linéaire de déplacements atomiques, comme ceux schématisés à la figure 3 pour la molécule d'eau. Ces modes sont indépendants les uns des autres de telle sorte que, dans l'approximation harmonique, on peut écrire l'énergie totale E du cristal comme une somme (100) :

$$E = \sum_i^{3N} E_i = \sum_i^{3N} \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \quad [2.1]$$

où ω_i est la fréquence angulaire du mode i , et n_i est le nombre de quanta vibrationnels dans ce mode. Cette expression pour l'énergie totale est la même que celle pour un système composé de particules indépendantes, pouvant occuper les $3N$ états i , et où les n_i donnent le nombre de particules dans chaque états i . On peut alors voir un cristal non pas comme un ensemble d'atomes en interaction, mais plutôt comme un ensemble de particules indépendantes les unes des autres. Ces particules hypothétiques, ou *pseudo-particules*, sont appelées des *phonons* dans le cas des cristaux.

Il est important de souligner que cette interprétation est un outil pratique qui facilite la description physique des solides, mais en réalité, un phonon est simplement un mouvement collectif d'atomes dans le réseau cristallin. Le nombre de phonons est tellement grand ($3N$) et les énergies qui leur sont associées sont tellement proches les unes des autres que l'on peut considérer l'ensemble des états vibrationnels du cristal comme un continuum, par opposition aux états vibrationnel discrets des molécules. Pour les solides, on parle alors de *densité d'états* vibrationnels, ou de densité de phonons. On peut mesurer expérimentalement cette densité d'état par diffusion inélastique des neutrons, ou la calculer théoriquement ; un exemple de résultat obtenu par le calcul est montré à la figure 8 pour l'argon (101). Sur cette figure se trouve également quelques transitions rotationnelles pour la molécule d'eau en matrice (102), voir la section concernant la spectroscopie pour les explications à propos de l'état *LO*.

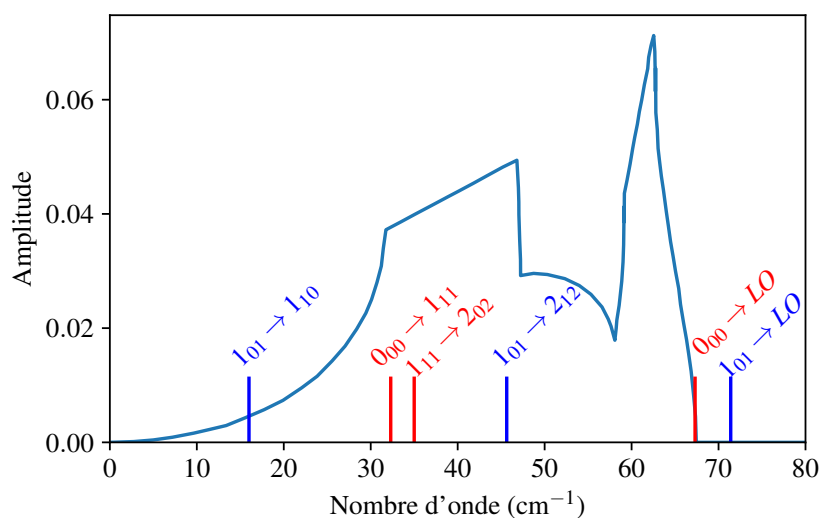


Figure 8 Densité d'états vibrationnels pour une matrice d'argon (101) et transitions rotationnelles de la molécule d'eau dans une matrice d'argon.

2.1.1 L'isolation en matrice de gaz rare

La méthode d'isolation en matrice de gaz rare, dont la première utilisation remonte aux années 1950, est utilisée pour étudier des espèces chimiques instables (78, 79), les interactions intermoléculaires (80, 103–

105), ou la dynamique réactionnelle à basse température (106–108). Conceptuellement, le confinement en matrice de gaz rare est assez simple à réaliser : il s’agit simplement de faire condenser un mélange contenant le gaz rare avec l’espèce que l’on souhaite étudier sur un substrat à très basse température, typiquement 20 K quand l’argon est utilisé (109). Si l’impureté (la molécule que l’on souhaite étudier) est assez petite, comme c’est le cas pour la molécule d’eau, celle-ci occupe alors la place d’un atome de gaz rare dans le réseau cristallin de celui-ci.

L’avantage d’un tel confinement est qu’il fournit un milieu chimiquement inerte, isolant l’impureté de toute interaction intermoléculaire à taux de dilution suffisamment élevés, et transparent sur une large gamme de longueurs d’onde, de telle sorte que des techniques standards de spectroscopie peuvent être utilisées pour sonder les degrés de liberté de l’impureté. En ce qui concerne la molécule d’eau, il est connu que sa rotation reste libre même lorsque celle-ci se retrouve piégée dans un cristal de gaz rare (81, 110, 111). Étant donné l’exclusivité des transitions rotationnelles aux isomères de spin nucléaire, cela signifie que la spectroscopie rotationnelle (infrarouge lointain, nombres d’onde allant d’environ 10 à 400 cm^{-1}) ou rovibrationnelle (infrarouge moyen, 400 à 4000 cm^{-1}) peuvent être utilisées pour quantifier les populations respectives des isomères ortho et para dans la matrice.

2.1.2 Rôle de la matrice dans le processus de conversion

Bien que le confinement en matrice ait pour but d’isoler complètement l’impureté, il est impossible de faire en sorte que celle-ci n’interagisse pas avec les phonons du réseau cristallin. Cette interaction rend l’isolation en matrice fondamentalement différente de celle qu’il existe dans les milieux suffisamment dilués, et impacte le processus de conversion des ISN. En effet, nous avons vu que les états de spin différents correspondent à des états rotationnels différents. Des transitions rotationnelles sont donc nécessaires au processus de conversion des ISN, et si ces transitions sont impossibles, alors le changement d’état rotationnel peut devenir un facteur limitant à la conversion.

La figure 8 montre que la plage d’énergie sur laquelle se trouve la densité de phonon d’une matrice d’argon se recouvre bien avec les intervalles d’énergie entre différents états rotationnels de la molécule d’eau. Cela signifie que s’il existe le moindre coulage entre l’impureté et le cristal, les transitions rotationnelles sont facilitées en matrice car cette dernière peut facilement accepter ou donner un quanta d’énergie nécessaire à un changement d’état rotationnel et assister la conversion des ISN.

Ce genre de système, où quelques états moléculaires sont couplés à un continuum d’état formé par un bain d’oscillateurs harmoniques représentant l’environnement, est courant en physique moléculaire. En général, ces problèmes sont abordés sous l’angle du *modèle spin-boson*, trouvant son origine dans l’étude des impuretés magnétiques dans les métaux, mais qui englobe un large ensemble de systèmes en physique,

chimie et biologie (112, 113). La *relaxation spin-réseau*, dont le temps caractéristique est souvent noté T_1 en RMN, découle de ce modèle et peut fournir de précieuses informations mécanistiques sur la conversion des ISN en matrice.

Il se trouve en effet que ce type de relaxation peut s'effectuer par trois mécanismes différents, impliquant un ou deux phonons, correspondant à des transitions entre deux ou trois états moléculaires respectivement (114). Le processus direct à un phonon a lieu quand la molécule passe d'un état à un autre en émettant ou en absorbant un phonon d'énergie δ absorbé ou émit par le réseau cristallin. Les processus de relaxation à deux phonons, nommés Orbach et Raman, impliquent un troisième état intermédiaire. Un phonon d'énergie Δ est absorbé par l'état initial pour atteindre cet état intermédiaire, à partir duquel la relaxation vers l'état final procède. Il a été déterminé empiriquement que les taux de relaxation spin-réseau associés à ces différents mécanismes n'ont pas la même dépendance en température (115–117) :

$$k_{direct} \propto \coth\left(\frac{\delta}{2k_B T}\right) \quad k_{Orbach} \propto \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad k_{Raman} \propto T^7 \quad [2.2]$$

où k_B est la constante de Boltzmann et T est la température. Lorsque l'argument de la fonction cotangente hyperbolique (\coth) tend vers l'infini, celle-ci tend vers un, faisant en sorte que seul le processus direct reste actif quand la température tend vers zéro, avec un taux qui devient indépendant de la température en dessous d'un certain seuil.

Comme nous allons le voir dans les sections qui suivent, les cinétiques de conversion des ISN en fonction de la température sont accessibles expérimentalement par spectroscopie. À partir de ces mesures, les travaux de Pierre-Alexandre Turgeon et Thomas Putaud ont montré que les constantes de vitesse associées à la conversion suivent effectivement ces tendances en température, avec un régime indépendant de la température en dessous d'un certain seuil, et un régime à plus haute température correspondant à la somme des processus direct et Orbach et/ou Raman (76, 84, 102). Ces observations mettent en évidence le fait qu'un couplage efficace existe entre les degrés de liberté de la molécule d'eau et les phonons de la matrice, permettant à la conversion des ISN de procéder relativement facilement en matrice même à basse température.

2.2 Spectroscopie de l'eau en matrice de gaz rare

La molécule d'eau confinée en matrice de gaz rare a fait l'objet de nombreuses études par spectroscopie rovibrationnelle (26, 82–84, 105, 110, 111, 118–125), rotationnelle, (126–131), et diffusion inélastique des neutrons (132, 133). La raison pour laquelle autant d'études existent sur ce système, *a priori* assez simple, est la complexité des spectres obtenus selon le gaz rare utilisé pour la matrice, la structure cristalline de celle-ci, la concentration de molécule d'eau dans le mélange initial, ou la présence éventuelle d'impuretés optiquement active, menant à des assignations différentes selon les auteurs et des débats quant à la nature des transitions observées (123). Ce système fait d'ailleurs encore l'objet de thèse de doctorat, notamment pour l'étude de différents isotopomères de la molécule d'eau (102).

Étant donné le manque de méthodes expérimentales permettant l'enrichissement dans l'un ou l'autre des isomères de spins nucléaires de l'eau de manière routinière, l'isolation en matrices cryogéniques reste le meilleur moyen d'étudier ces espèces (26, 82–84, 111). En plus de fournir un environnement proche de celui retrouvé dans le milieu interstellaire (température extrêmement faible, absence d'interactions intermoléculaires pour des taux de dilution suffisamment grands), la plage de température intrinsèque à la spectroscopie en matrice cryogénique permet de facilement créer des déséquilibres de populations d'isomères de spin nucléaire en modifiant rapidement la température du milieu. Par "rapidement", on entend à une vitesse qui excède la vitesse de retour à l'équilibre. En effet, on voit à la figure 7 du chapitre 1 que l'OPR est fortement dépendant de la température en dessous de 50 K. En quantifiant les populations ortho et para par spectroscopie, on peut alors aisément suivre le processus de retour à l'équilibre et accéder aux cinétiques de conversion. De plus, à ces températures, seuls les quelques premiers niveaux rotationnels sont peuplés (Fig. 6 du chapitre 1), permettant la simplification des interprétations possibles pour les mécanismes de conversion.

Ces deux aspects, cinétiques et mécanismes de conversion, seront l'objet de la section suivante. Ici, les signatures spectroscopiques de la molécule d'eau confinée sont présentées. Pour cela, les résultats utilisés sont principalement ceux obtenus par Thomas Putaud dans le cadre de sa thèse de doctorat, effectuée sous la supervision du professeur Xavier Michaut au Laboratoire d'Études du Rayonnement et de la Matière en Astrophysique et Atmosphères (LERMA) de l'université Sorbonne Université (102).

La caractéristique principale des spectres de l'eau en matrice de gaz rare, qui sera au centre de cette thèse, est l'existence d'un mode de vibration du centre de masse de la molécule, qui n'existe pas en phase gazeuse. Ce mode, appelé mode LO dans la littérature pour *Local Oscillator*, découle du fait que, puisque la cavité dans laquelle la molécule d'eau est confinée est à peine plus grande que celle-ci, le mouvement translationnel du centre de masse devient quantifié par l'imposition de ces conditions aux limites. Le modèle de la particule dans une boîte sphérique fut invoqué en 1963 pour expliquer ces transitions

rovibrationnelles observées en matrice d'argon, de krypton et de xénon (111). Les auteurs expliquent que, en plus de quantifier le mouvement translationnel, le confinement impose une barrière d'énergie à la rotation de la molécule, faisant en sorte que celle-ci tourne autour d'un point qui est différent de son centre de masse. Un changement de l'orientation de la molécule (une rotation) devient alors indissociable d'un mouvement du centre de masse (une translation). Ce mouvement composite résulte en un mode optiquement actif inexistant dans la phase gazeuse.

Bien plus tard, en 2003, Michaut *et al.* observent également une transition qui n'appartient pas à la structure rovibrationnelle de la molécule d'eau en phase gazeuse, mais dont l'intensité évolue en fonction du temps à cause du processus de conversion des isomères de spin nucléaire, et dont la fréquence dépend du milieu de confinement (122). L'attribution de cette transition au mode LO est confirmée l'année d'après par des études plus approfondie de la dépendance en température (123).

En plus de ce mode propre à la spectroscopie en matrice, des décalages dans les transitions rotationnelles sont observés par rapport à la phase gazeuse. Les décalages des deux transitions rotationnelles fondamentales ortho et para, et les transitions vers les modes LO ortho et para, sont résumés au tableau 9 pour les matrices d'argon et de krypton, et pour les isotopomères H_2^{16}O , H_2^{18}O et D_2^{16}O . Lorsque disponibles, les largeurs à mi-hauteur des bandes sont également rapportées. Sauf mention contraire, les données proviennent de la référence (102). On voit que les décalages observés dépendent à la fois de la composition isotopiques de la molécule et de la matrice utilisée comme milieu de confinement.

Les matrices d'argon et de krypton ont également été utilisées par Fry *et al.* pour étudier en détails les effets isotopiques sur les décalages et les largeurs à mi-hauteur des bandes associées à la transition rotationnelle fondamentale para (130). Les décalages mesurés par rapport à la phase gazeuse, ainsi que les largeurs à mi-hauteur des transitions observées en matrice d'argon et les temps de vie de l'état rotationnel excité, sont reproduits au tableau 8. Les temps de vie sont calculés avec la relation $\tau = \frac{1}{2\pi\Gamma}$ où Γ est la largeur à mi hauteur en s^{-1} (95). On voit clairement que le temps de vie de l'état rotationnel excité est dépendant de la composition isotopique de la molécule, tout comme le décalage de la transition.

Tableau 8 Distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène, largeur à mi-hauteur, temps de vie de l'état excité, et décalage de la transition rotationnelle para fondamentale mesurée dans l'argon et le krypton, par rapport à la phase gazeuse (130). Les valeurs des décalages et des largeurs sont en (cm^{-1}).

Isotopomères	d_{cm} (Å)	Largeur à mi-hauteur, Ar	Temps de vie (ps)	gaz \rightarrow Ar	gaz \rightarrow Kr
H_2^{18}O	0,0590	0,50	11	-5,6	-6,3
H_2^{16}O	0,0655	0,31	17	-4,7	-5,9
D_2^{18}O	0,1072	0,12	44	-0,8	-1,0
D_2^{16}O	0,1179	0,10	53	-0,6	-0,8

			Ar	Kr	Gaz	gaz \rightarrow Ar	gaz \rightarrow Kr	Ar \rightarrow Kr
H_2^{16}O	$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	position largeur	32,3 1,8	31,7 1	37,13 (131)	-4,8	-5,4	-0,6
	$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	position largeur	16,0 2,1	15,7 2,1	18,57 (131)	-2,6	-2,9	-0,3
	$0_{00} \rightarrow \text{LO-p}$	position largeur	67,3 4,2	53,5 2,5				-13,8
	$1_{01} \rightarrow \text{LO-o}$	position largeur	71,4 4,6	62,5 3,5				-8
H_2^{18}O	$0_{00} \rightarrow 1_{11}$	position largeur	31,1 0,50 (130)	30,3	36,77 (130)	-5,7	-6,5	-0,8
	$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	position largeur	15,1	15,3	15,05 (131)	0,05	0,25	0,2
	$0_{00} \rightarrow \text{LO-p}$	position largeur	65,6	52,3				-13,3
	$1_{01} \rightarrow \text{LO-o}$	position largeur	70,0	62,0				-8
D_2^{16}O	$0_{00} \rightarrow \text{LO-p}$	position largeur	19,63 (130) 0,10 (130)	19,47 (130)	20,26 (130)	-0,63	-0,79	-0,16
	$1_{01} \rightarrow 1_{10}$	position largeur	10,5 (calc. (128))		10,54 (131)	0,04		
	$0_{00} \rightarrow \text{LO-p}$	position largeur	64 (128)					
	$1_{01} \rightarrow \text{LO-o}$	position largeur						

Tableau 9 Positions et largeurs des bandes pour les transitions observées expérimentalement. Toutes les valeurs sont en cm^{-1} . Les données dont la référence n'est pas précisée proviennent de (102).

La dépendance isotopique est particulièrement surprenante puisque, la structure électronique des isotopomères étant la même, on pourrait s'attendre à ce que le potentiel d'interaction hôte-impureté soit le même, résultant en un effet semblable pour les quatre molécules. En fait, les tendances observées correspondent tout à fait à celles prévues par un modèle théorique développé dans les années 1960 pour expliquer la spectroscopie des molécules diatomiques en matrice (134). Ce modèle, le modèle RTC pour *Rotation Translation Coupling*, postule qu'en matrice, les mouvements de rotation et d'oscillation du centre de masse sont couplés l'un à l'autre, et que la perturbation des niveaux rotationnels est corrélée à la distribution de masse de la molécule, en particulier à la distance entre le centre de masse et l'atome d'oxygène, variable notée d_{cm} dans le tableau 8. L'amplitude du couplage entre la rotation et la translation est alors, dans l'ordre décroissant $H_2^{18}O$, $H_2^{16}O$, $D_2^{18}O$ et $D_2^{16}O$, soit la même tendance que celle observée à la figure 9 pour le décalage et la largeur des raies spectroscopiques. Autrement dit, plus le couplage entre la rotation et la translation est important, plus les transitions rotationnelles sont décalées par rapport à la phase gazeuse et plus le temps de vie de l'état rotationnel excité est court. Les observations expérimentales de Fry *et al.* semblent donc valider l'hypothèse du couplage entre la translation et la rotation lorsque la molécule d'eau est confinée en matrice.

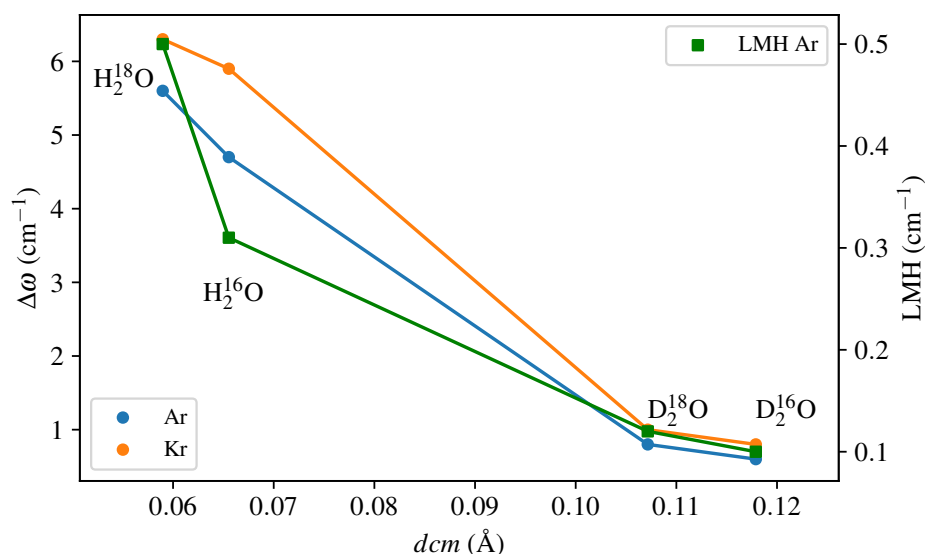


Figure 9 Décalages ($\Delta\omega$, axe de gauche), et largeurs à mi-hauteur (LMH, axe de droite) des transitions rotationnelles fondamentales para (130).

Étant donné l'existence du mode LO, l'existence probable d'un couplage entre la rotation et la translation, la dépendance de ce couplage sur la composition isotopique de la molécule confinée, et l'importance des vibrations du réseau sur les taux de conversion, le chapitre suivant sera consacré à la description et l'interprétation d'expériences numériques par dynamique moléculaire classique servant à mettre en évidence ces différents phénomènes propres au confinement, du point de vue de la dynamique de la

molécule. Ces simulations serviront à tester la validité du modèle RTC tout en prenant en compte explicitement les phonons du réseau cristallin de la matrice. La suite de ce chapitre est consacrée au phénomène de conversion des isomères de spin nucléaire de la molécule d'eau.

2.3 Mécanismes et cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire

Considérer les molécules ortho et para comme totalement indépendantes n'est qu'une (très bonne) approximation, valide dans le cas où les molécules peuvent être considérées comme totalement isolées les unes des autres et sans aucune interaction entre les spins nucléaires et d'autres degrés de liberté moléculaires.

Dans les milieux assez denses, il est possible que des collisions réactives entre deux molécules échangent des noyaux, menant à la conversion d'isomères de spins nucléaires. Ainsi, pour la réaction d'intérêt astrophysique $p\text{-H}_2\text{O}^+ + o\text{-H}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}$, les auteurs de la référence (135) ont montré que les produits de réaction sont composés à deux tiers de $p\text{-H}_3\text{O}^+$ et un tiers de $o\text{-H}_3\text{O}^+$. $p\text{-H}_3\text{O}^+$ peut ensuite capturer un électron et libérer un proton pour donner $p\text{-H}_2\text{O}$ et $o\text{-H}_2\text{O}$ en proportions égales. À partir de molécules para seulement, on obtient alors un mélange 50/50 ortho/para (135).

Puisque les collisions réactives sont des événements très peu probables dans les milieux dilués et en matrice de gaz rare, cette source de conversion peut être négligée. Des collisions non réactives, ou des interactions magnétiques intermoléculaires, peuvent également mener à la conversion d'un isomère de spin vers un autre (31). Par exemple, lors des premières études de l'eau confinée en matrice, Redington et Milligan ont rapporté que la conversion était fortement accélérée par la présence d'oxygène moléculaire dans la matrice (111). Puisque la molécule d' O_2 est paramagnétique, elle peut produire un champ magnétique inhomogène au niveau d'une molécule d'eau voisine, permettant de "catalyser" le processus de conversion de spin.

Dans les milieux dilués, et en l'absence d'impuretés magnétiques, seules les interactions intramoléculaires peuvent mener à un changement d'état de spin nucléaire. Cette situation est représentative des expériences en matrice de gaz rare à haut taux de dilution, où chaque molécule d'eau est séparée des autres molécules par une distance assez grande pour qu'aucune interaction intermoléculaire n'ait lieu. Dans ce cas, il existe deux sources d'interactions magnétiques intramoléculaires entre les degrés de liberté moléculaires.

2.3.1 Couplage spin-spin

Le couplage spin-spin résulte de l'interaction entre les dipôles magnétiques associés aux spins nucléaires des protons (Eq. 1.4). En effet, puisque chaque proton se comporte comme un dipôle magnétique, le champ magnétique associé au proton 1 peut interagir avec celui du proton 2 et *vice versa*, couplant ainsi les deux spins. Le potentiel d'interaction V_{ss} dipôle magnétique - dipôle magnétique se décompose en six termes (136) :

$$V_{ss} = \zeta(r) \sum_{i=1}^6 T_i \quad [2.3]$$

où le terme $\zeta(r)$ rassemble des constantes telles que les facteurs de Landé et est fonction de la distance entre les deux dipôles, et les termes T_i s'écrivent en fonction des opérateurs d'échelles S_+ , S_- et de l'opérateur S_z (136) :

$$\begin{aligned} T_1 &\propto S_{1,z} S_{2,z} & T_2 &\propto S_{1,+} S_{2,-} + S_{1,-} S_{2,+} \\ T_3 &\propto S_{1,z} S_{2,+} + S_{1,+} S_{2,z} & T_4 &\propto S_{1,z} S_{2,-} + S_{1,-} S_{2,z} \\ T_5 &\propto S_{1,+} S_{2,+} & T_6 &\propto S_{1,-} S_{2,-} \end{aligned} \quad [2.4]$$

où les indices 1 et 2 font références aux spins des protons 1 et 2. Les opérateurs d'échelles font "basculer" les spins $|\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\rangle$ ou les annihilent selon les relations suivantes :

$$\begin{aligned} S_+ |\uparrow\rangle &= 0 & S_+ |\downarrow\rangle &= \hbar |\uparrow\rangle \\ S_- |\uparrow\rangle &= \hbar |\downarrow\rangle & S_- |\downarrow\rangle &= 0 \end{aligned} \quad [2.5]$$

et l'opérateur S_z agit simplement pour donner la composante du moment angulaire de spin \mathbf{S} sur l'axe de quantification z :

$$S_z |\uparrow\rangle = \frac{\hbar}{2} |\uparrow\rangle \quad S_z |\downarrow\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\downarrow\rangle \quad [2.6]$$

On rappelle que les fonctions d'onde pour ortho et para sont données par :

$$\text{p-H}_2\text{O} : |0,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad \text{o-H}_2\text{O} : \begin{cases} |1,-1\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle \\ |1,0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \\ |1,+1\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \end{cases}$$

Avec ces définitions des fonctions d'onde et des opérateurs, il est facile (quoiqu'un peu long) de montrer qu'aucun des six termes du potentiel ne transforme l'état singulet p-H₂O en un des états triplets o-H₂O. L'interaction magnétique dipolaire entre les moments magnétiques de spin des protons ne permet pas de

mélanger les états ortho et para et n'est donc pas un mécanisme possible pour induire la conversion de molécules d'eau isolées par un processus intramoléculaire.

2.3.2 Couplage spin-rotation

La seconde interaction magnétique intramoléculaire possible pour la molécule d'eau est l'interaction de spin-rotation. Puisque les électrons et protons composants la molécule d'eau sont électriquement chargés, la rotation de celle-ci produit un champ magnétique pouvant se coupler à celui créé par les spins nucléaires des atomes d'hydrogène (30). Le moment magnétique rotationnel \mathbf{J} se couple alors au moment magnétique de spin \mathbf{I} par le biais du tenseur spin-rotation \mathbf{C} (27–29) :

$$V_{SR} = \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{I}^{(i)} \cdot \mathbf{C}^{(i)} \cdot \mathbf{J} \quad i = 1, 2 \quad [2.7]$$

où i fait référence au deux protons. Pour une molécule planaire telle que H_2O , le tenseur \mathbf{C} à la forme suivante (25, 31, 34) :

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_{aa} & C_{ab} & 0 \\ C_{ba} & C_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & C_{cc} \end{bmatrix} \quad [2.8]$$

avec $C_{ii}^{(1)} = C_{ii}^{(2)}$, $C_{ab}^{(1)} = -C_{ab}^{(2)}$ et $C_{ba}^{(1)} = -C_{ba}^{(2)}$, de telle sorte que seule l'antisymétrie des éléments C_{ab} et C_{ba} sous permutation des deux protons permet de mélanger des états de spin nucléaire différents (25, 34). Les éléments de matrice de l'interaction spin-rotation ont été calculés par Curl *et al.* (25) :

$$\langle J_o K_o M_o | V_{SR} | J_p K_p M_p \rangle = (-1)^{2J_p + J_o + K_o + 1} \sqrt{15 J_p (J_p + 1) (2J_o + 1) (2J_p + 1)} \\ \left\{ \begin{matrix} J_p & 1 & J_o \\ 1 & J_p & 0 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} J_o & J_p & 2 \\ 1 & 1 & J_p \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} J_o & 2 & J_p \\ -K_o & 1 & K_p \end{pmatrix} C_{ab} \quad [2.9]$$

où les indices o et p font référence à ortho et para, J , K et M sont les nombres quantiques associés à l'état d'un rotateur symétrique, états qui servent de base pour former les états des rotateurs asymétriques tels que la molécule d'eau, et les termes entre parenthèses et accolades sont les symboles 3-j et 6-j respectivement, servant à décrire le couplage entre les moments angulaires rotationnels et de spin. Précisons ici que les éléments de matrice écrits sous cette forme sont valides seulement si les états du rotateur asymétrique sont écrits comme des combinaisons linéaires bien précises des états du rotateur symétrique, que l'on appelle *représentation I* ou *limite prolate* (25). Des explications complètes sur les concepts de représentation et

de couplage de moments angulaires sont données au chapitre 4, en particulier à la section 4.3.

Ce qu'il est important de voir ici, c'est que le nombre quantique J_p apparaît comme facteur multiplicatif de toute l'expression. Puisque pour l'état para fondamental, $J_p = 0$, tous les éléments de matrice impliquant cet état sont nuls. Autrement dit, aucun couplage ne peut exister entre l'état para fondamental et les états ortho par l'interaction de spin-rotation, de telle sorte que la conversion d'ISN ne peut pas procéder par cet état rotationnel.

Pour voir quels sont les couplages entre les états ortho et para permis par l'interaction spin-rotation, on peut calculer numériquement les éléments de matrice de l'équation 2.9 et voir quels sont ceux qui sont différents de zéro. Les symboles 3-j et 6-j sont calculés en utilisant les fonctions *wigner_3j* et *wigner_6j*, contenues dans la bibliothèque de fonctions *physics* du module *sympy* du langage python (137). L'algorithme utilisé dans ces fonctions utilise les relations de récursion entre les différents coefficients, tel qu'expliqué par Edmonds dans son ouvrage sur les moments angulaires (138). On voit que le nombre quantique M n'intervient pas dans les éléments de matrice, il suffit alors de considérer J et K . Les états jusqu'à $J = 2$ sont utilisés pour construire la matrice ci-dessous, où chaque élément montre si le couplage est nul ou non entre deux états $|JK\rangle$ et $|J'K'\rangle = \langle JK|$.

$$\langle JK| V_{SR} |JK\rangle = \begin{array}{c} \langle 00| \\ \langle 1-1| \\ \langle 10| \\ \langle 11| \\ \langle 2-2| \\ \langle 2-1| \\ \langle 20| \\ \langle 21| \\ \langle 22| \end{array} \begin{bmatrix} |00\rangle & |1-1\rangle & |10\rangle & |11\rangle & |2-2\rangle & |2-1\rangle & |20\rangle & |21\rangle & |22\rangle \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 & 0 & 0 & \neq 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Avec cette matrice, on peut déterminer les paires d'états rotationnels de la molécule d'eau qui sont couplés par l'interaction spin-rotation. Pour cela, et comme déjà mentionné, il est important d'écrire les fonctions d'onde rotationnelles de la molécule d'eau dans la représentation $I^{(r)}$ où $I^{(l)}$ (voir le tableau 19 du chapitre 4 pour les détails) afin de pouvoir utiliser la matrice ci-dessus. En procédant ainsi, on peut déterminer par quels états rotationnels la conversion de spin nucléaire peut procéder, lorsque les fonctions d'onde nucléaires ortho et para sont mélangées entre elles par l'interaction spin-rotation. La figure 10 résume la situation. Par inspection de la symétrie des états rotationnels couplés entre eux, on détermine que les mélanges des états rotationnels autorisés par symétrie pour l'interaction spin-rotation sont $B_2 \leftrightarrow A_1$ et $B_1 \leftrightarrow A_2$. Les couplages entre l'état para fondamental $|0_{00}\rangle$ et les états ortho $|1_{10}\rangle$ ou $|2_{12}\rangle$ n'apparaissent

pas, bien qu'ils soient autorisés par symétrie, pour la raison expliquée plus haut.

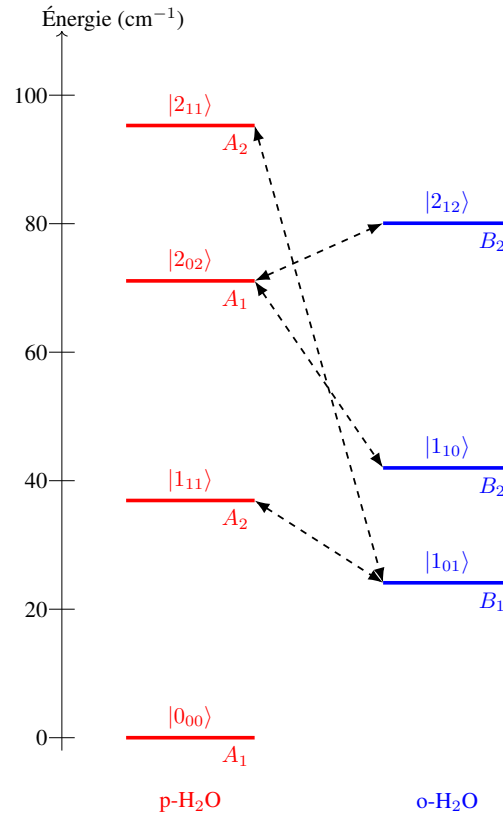


Figure 10 Mélanges des états rotationnels autorisés par symétrie pour le couplage spin-rotation.

2.3.3 Modèle de relaxation quantique

On voit donc que, même pour une molécule isolée en matrice, le mélange entre états ortho et para est possible. Cependant, pour expliquer l'aspect cinétique du processus de conversion, un mélange des fonctions d'onde n'est pas suffisant, et une explication plus complète est donnée par le *modèle de relaxation quantique*. Ce modèle, initialement introduit par Curl *et al.* (25), a été repris par plusieurs auteurs pour interpréter des données expérimentales sur la conversion de spin nucléaire pour des molécules polyatomiques en phase gazeuse (23, 27–33). Ce modèle peut se résumer comme suit : supposons qu'une molécule, initialement dans un état ortho, entre en collisions avec une composante de son environnement, menant cette molécule sur un niveau d'énergie rotationnel ortho m , quasiment dégénéré avec un niveau para n , et avec lequel le couplage spin rotation est permis : $\langle m | V_{SR} | n \rangle \neq 0$. Juste après la collision, la fonction d'onde de cette molécule sera décrite comme une superposition d'état ortho et para, puisque le couplage spin-rotation mélange ces deux états. À cause de ce mélange, il existe une probabilité non nulle qu'à la

prochaine collision, la fonction d'onde de la molécule se retrouve projetée sur un état para, menant ainsi à la conversion de l'état de spin.

Le taux k avec lequel cette conversion se produit est donné par l'expression issue de la règle d'or de Fermi (23) :

$$k = \sum_o \sum_p \frac{2\Gamma_{op}|V_{SR}|^2}{\Gamma_{op}^2 + \omega_{op}^2} (n_p + n_o) \quad [2.10]$$

où la somme est faite sur toutes les paires de niveaux ortho/para pouvant être couplées par V_{SR} , Γ_{op} est le taux de décohérence, paramètre relié aux processus permettant d'arrêter le mélange ortho/para, comme une collision entre molécules, une transition radiative ou l'absorption/émission d'un phonon, ω_{op} est la différence d'énergie entre les états ortho/para considérés, et n_o et n_p sont les populations relatives des états ortho et para, respectivement. Il est important de noter que le taux avec lequel la conversion procède est relié à ces populations n_o et n_p , à la force du couplage $|V_{SR}|$, et à la différence d'énergie entre les états couplés. Ce dernier point montre que, comme l'amplitude du couplage spin-rotation est très faible ($\sim 10^{-7}$ cm⁻¹ (98)), les états contribuant le plus à la conversion sont ceux qui sont les plus proches en énergie. En phase gazeuse, le taux de décohérence est directement proportionnel à la pression du gaz (23). Pour les matrices, ce paramètre est lié aux conditions de confinement telle que la fréquence de collisions entre la molécule et les atomes de gaz rare formant la cavité.

Ce modèle de relaxation quantique est utilisé dans toutes les études touchant à la conversion des isomères de spin nucléaire. On peut citer par exemple l'interprétation des données de conversion pour ¹³CH₃F (32), le calcul théorique du temps de conversion du formaldéhyde et de l'éthylène dans diverses conditions expérimentales (27, 31, 33), et le temps de conversion pour la molécule d'eau à température ambiante (28) ou à ultra basse température en l'absence de collisions, où le mélange des états ortho/para est interrompu par une transition radiative (29, 35). Ces deux dernières études prévoient des temps de conversion d'environ 5 secondes à T = 296 K et P = 10⁻¹ torr, et de l'ordre de 10⁷ ans (10¹⁴ secondes) à T = 50 K pour une molécule dans les conditions de dilution du milieu interstellaire. Cette différence énorme ne s'explique pas seulement par l'inefficacité des transitions radiatives, mais aussi par le fait que les niveaux rotationnels les plus efficaces pour la conversion (i.e. ceux qui sont quasiment dégénérés) ne sont pas peuplés aux températures cryogéniques (34).

Parce qu'il n'existe pas de méthode robuste et efficace d'enrichissement en l'un ou l'autre des isomères de spin pour la molécule d'eau en phase gazeuse, il n'existe pas de mesure expérimentale des temps de conversion en phase gazeuse qui permettrait de valider ces calculs. Cependant, comme nous l'avons déjà souligné, le confinement en matrice de gaz rare permet de facilement créer un déséquilibre dans les populations d'isomères de spin nucléaire et de suivre la cinétique de conversion par spectroscopie. À T =

4,2 K, Abouaf-Marguin *et al.* ont rapporté des temps de conversion de l'ordre de la centaine de minutes pour H_2^{16}O dans les matrices de néon, d'argon, de krypton et de xénon (83). De même, des études récentes menées collaborativement entre le groupe Ayotte de l'Université de Sherbrooke et l'équipe de Xavier Michaut à Paris, rapportent des temps de conversion de 712 minutes, 100 minutes et 359 minutes pour H_2^{16}O , H_2^{17}O et H_2^{18}O respectivement, dans une matrice d'argon à 4,2 K (76).

Ces résultats méritent discussion pour plusieurs raisons. La plus évidente est l'échelle de temps sur laquelle se déroule la conversion en matrices cryogéniques, sans commune mesure avec ce qui est prévu par le modèle de relaxation quantique à ces températures. Il a été suggéré que ce modèle, validé pour la phase gazeuse, pourrait aussi être valide en matrice. Pour cela, il faudrait considérer les changements dans la structure rotationnelle de l'eau confinée, en ajustant le paramètre Γ de l'équation 2.10 pour prendre en compte la décohérence entre les états rotranslationnels de la molécule confinée issus des couplages rotation-translation et aux phonons de la matrice (28, 83). Cependant, au meilleur de nos connaissances, ces modifications n'apparaissent nul part dans la littérature.

Le deuxième point à soulever est la différence dans les temps de conversion pour les différents isotopomères de l'eau (76). Puisque ^{17}O possède un spin nucléaire de $I = \frac{5}{2}$, on peut facilement comprendre que celui-ci puisse créer un champ magnétique intramoléculaire inhomogène au niveau des protons, pouvant accélérer la conversion. La réduction du temps de conversion pour cet isotopomère n'est donc pas surprenante. On ne peut pas en dire autant de la différence entre H_2^{16}O et H_2^{18}O . En effet, aucun de ces deux isotopes de l'oxygène ne possède de spin nucléaire, et la structure électronique des molécules est identique en tout point, on peut alors s'attendre à ce que le potentiel d'interaction avec la matrice soit le même. Dans ce cas, comment expliquer que H_2^{18}O se convertisse environ deux fois plus vite que H_2^{16}O (139) ? Quel rôle le couplage rotation-translation joue-t-il dans ces cinétiques de conversion ? Ces questions, à propos de la différence de vitesse de conversion entre H_2^{16}O et H_2^{18}O et du mécanisme à basse température, seront adressées au chapitre 4 de cette thèse.

Le dernier point, peut-être le plus surprenant de tous, est que la conversion de spin nucléaire se déroule en matrice même à des températures aussi basses que 4 K (76, 84), où seuls les états fondamentaux ortho et para sont peuplés (Fig. 6), puisque la densité d'états vibrationnels de la matrice permet la relaxation rotationnelle rapide des états ortho et para lorsque la température est abaissée. L'étude mécanistique par Turgeon *et al.* a mis en évidence que l'état para fondamental contribue bel et bien à la conversion (84). Pourtant, nous avons vu que ni l'interaction de spin-rotation ni le couplage spin-spin ne permettent des couplages entre l'état para fondamental et les états ortho. Comment la conversion peut-elle donc se dérouler dans ce régime de température ?

CHAPITRE 3 : SIMULATION PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CLASSIQUE

Ce chapitre est consacré aux simulations par dynamique moléculaire classique qui ont été entreprises pour explorer en détails les effets de confinement révélés par spectroscopie. Les objectifs sont présentés dans un premier temps. Nous décrivons ensuite les outils nécessaires à l'atteinte de ces objectifs, d'un point de vue formel d'abord, puis numérique. Enfin, les résultats sont présentés et discutés.

3.1 Objectifs

Nous avons vu au deuxième chapitre que la spectroscopie de l'eau en matrice de gaz rare est révélatrice de certains effets de confinement, comme le déplacement des fréquences de transitions rotationnelles et rovibrationnelles, l'élargissement des bandes associées à ces transitions, et surtout, l'accélération par plusieurs ordres de grandeurs de la cinétique de conversion des isomères de spin nucléaire. De plus, ces résultats semblent indiquer le rôle primordial du couplage entre la rotation et la translation de la molécule d'eau (couplage RT). La spectroscopie moléculaire étant intimement liée à la dynamique des molécules par le biais de l'interaction entre le champ radiatif et les particules chargées qui composent ces molécules, il est naturel de s'attendre à ce que les signatures spectroscopiques du confinement et du couplage RT aient une origine dans la dynamique de la molécule d'eau. Le but des simulations présentées dans ce chapitre est de déterminer quelles sont ces origines.

En principe, pour étudier la dynamique d'un rotateur quantique tel que la molécule d'eau, l'équation de Schrödinger dépendante du temps devrait être utilisée. Une telle approche pourrait être envisageable pour une molécule d'eau isolée, mais si on cherche en plus à décrire son interaction avec l'environnement, comme c'est le cas ici, alors cette approche n'est pas praticable, le nombre d'électrons étant bien trop important. De plus, puisque l'on souhaite étudier le couplage entre la rotation et la translation de la molécule d'eau, et son interaction avec les phonons de la matrice, il n'est pas vraiment pertinent de considérer explicitement les degrés de liberté électroniques.

Pour étudier la dynamique d'un système contenant plus de quelques dizaines d'atomes, il est nécessaire de faire des approximations. L'approximation de Born-Oppenheimer est sans doute la plus utilisée (140) et forme la base sur laquelle la technique de *dynamique moléculaire classique*, utilisée ici, repose. Dans le cadre de cette approximation, on considère qu'une séparation entre les échelles de temps associées aux mouvements des électrons et des noyaux atomiques est possible, puisque les électrons se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. On considère alors que les noyaux atomiques se déplacent sur une

surface d'énergie potentielle résultant de l'interaction entre les électrons et la distribution statique des noyaux. En décrivant cette surface d'énergie potentielle par une fonction analytique, paramétrée pour reproduire les résultats de méthodes de chimie quantique précises, on obtient un potentiel d'interaction que l'on peut utiliser pour faire évoluer les positions atomiques en fonction du temps à l'aide des équations de mouvement classiques. Cette approche de dynamique moléculaire classique rend praticable l'étude de systèmes allant jusqu'à des millions d'atomes (141, 142).

Les premières études par dynamique moléculaire du couplage RT remontent aux années 70-80 avec les rotateurs linéaires et sphériques (143–145), mais certains aspects du couplage sont toujours étudiés aujourd'hui, notamment son influence sur les processus de diffusion dans les liquides (146–149). On peut par exemple citer les récents travaux de Manogaran et Subramanian qui ont étudié l'effet de différentes distributions de masse sur les propriétés translationnelles et rotationnelles de la molécule d'eau en phase liquide (150).

Concernant l'eau en milieu confiné, des études par dynamique moléculaire ont permis de montrer la diminution du temps de relaxation rotationnelle en l'absence de liens hydrogène, lorsque la molécule d'eau est piégée dans une molécule de C_{60} (151, 152). Une approche hybride de chimie quantique/dynamique moléculaire classique a été utilisée en 2015 pour interpréter les spectres infrarouges d'agrégats d'eau en matrice d'argon (153). Les déplacements des transitions rovibrationnelles observés expérimentalement furent reproduits avec succès, mais le rôle du couplage RT et des effets isotopiques sont absents dans cette étude. Très récemment, la spectroscopie des isotopomères $H_2^{16}O$, $D_2^{16}O$ et $HD^{16}O$ en matrice de gaz rare fut l'objet d'une étude par chimie quantique (125). Les effets de confinement sur les spectres rovibrationnels furent entièrement attribués à l'anharmonicité des vibrations intramoléculaires, et aucune mention au couplage RT n'est faite dans cette étude, la méthode utilisée ne permettant pas de rendre compte de tels effets.

Une étude systématique des effets isotopiques et du couplage RT sur la dynamique de la molécule d'eau confinée manque à la littérature, bien qu'une telle étude permettrait d'appréhender les effets sous-jacents à la spectroscopie. Ce chapitre présente les expériences numériques entreprises dans le but de combler ce manque.

L'approche par dynamique moléculaire classique a été choisie pour plusieurs raisons. Premièrement, grâce aux données expérimentales, on sait que les modes de vibrations de la matrice aux alentours de 20 cm^{-1} jouent un rôle important dans la dynamique de la molécule d'eau (84). À l'aide de la courbe de dispersion de l'argon, on peut calculer que la longueur d'onde associée à ces phonons est d'environ 25 Å (101). Le volume de la cellule de simulation devra donc être de l'ordre de $25^3 \approx 1,6 \cdot 10^4\text{ Å}^3$ pour représenter correctement ces phonons, ce qui implique un nombre d'atomes de gaz rare de l'ordre du millier. Deuxièmement, l'étude des effets de matrice nécessite une certaine liberté dans le choix des paramètres

d'interaction interatomiques qu'une approche par chimie quantique ne permet pas facilement. Ensuite, la possibilité d'imposer une distribution de masses arbitraire à la molécule d'eau est souhaitable pour étudier les effets isotopiques. Là encore, une approche par chimie quantique ne permettrait pas une telle liberté. Enfin, bien que la molécule d'eau soit un rotateur quantique, le couplage RT n'a rien d'un phénomène intrinsèquement quantique, et une approche classique est adaptée pour comprendre qualitativement la relation entre distribution de masses, milieu de confinement et couplage rotation-translation. L'aspect quantique du phénomène sera étudié en détails au chapitre suivant.

3.2 Modèles utilisés

En dynamique moléculaire classique, la matière est en général représentée à l'échelle atomique. Les atomes eux mêmes sont considérés d'un point de vue classique, comme des masses ponctuelles (c'est-à-dire sans dimension) sans structure interne, possédant éventuellement une charge électrique ou d'autres paramètres permettant de décrire les interactions interatomiques. Dans les simulations effectuées ici, il y a deux types de corps en interaction : les atomes de gaz rare et la molécule d'eau. Nous décrivons ici comment ces deux types de corps sont modélisés.

3.2.1 Atomes de gaz rare

Les atomes de gaz rare sont caractérisés par trois paramètres dont les dimensions sont une masse, une distance, et une énergie. La masse est intrinsèque à l'atome de gaz rare utilisé, dans le sens où même pour un atome isolé, ce paramètre est important pour décrire l'atome. Les deux autres paramètres, habituellement notés σ et ϵ permettent de décrire une interaction interatomique. Pour les atomes de gaz rare, le potentiel interatomique utilisé est le potentiel de Lennard-Jones (100) :

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad [3.1]$$

où ϵ définit une échelle d'énergie et σ une échelle de longueur pour l'interaction entre deux atomes. Les valeurs numériques de ces paramètres sont données au tableau 10 pour les gaz rares (99).

Pour représenter la matrice de gaz rare, les atomes sont placés sur un réseau cubique face centrée. Sept mailles élémentaires sont répliquées dans chaque direction de l'espace, résultant en un cube d'environ 34 Å de côté contenant 1372 atomes. Cet ensemble d'atome peut être vu comme un bain de phonon, caractérisé par sa température et sa densité d'états vibrationnels.

Tableau 10 Paramètres de Lennard-Jones pour les gaz rares (99).

Atomes	ϵ (cm ⁻¹)	σ (Å)
He	7,04	2,56
Ne	25,17	2,74
Ar	84,07	3,40
Kr	113,27	3,65
Xe	161,09	3,98

3.2.2 Molécule d'eau

La molécule d'eau est représentée comme un corps rigide, composée de trois masses reliées entre elles. La longueur des liens et l'angle entre les trois atomes sont fixés à 0.957 Å et 104.5° respectivement (92). Nous avons choisi de traiter la molécule d'eau comme un corps rigide, c'est-à-dire de geler ses degrés de liberté vibrationnels, car l'énergie associée à ces degrés de liberté est environ cent fois plus importante que les énergies associées aux rotations, translations et phonons, les degrés de liberté qui nous intéressent ici. Cela constitue une approximation adiabatique où les échelles de temps sont séparées, au même titre que l'approximation de Born-Oppenheimer décrite plus tôt.

En plus des trois degrés de liberté translationnels du centre de masse, une molécule non linéaire possède trois degrés de liberté rotationnels. De ces trois degrés de liberté supplémentaires provient la difficulté principale associée à l'intégration numérique des équations de mouvement des corps rigides (154). Il existe plusieurs formalismes mathématiques pour décrire l'orientation d'un objet en trois dimensions. Le formalisme le plus souvent rencontré dans les manuels de mécanique est celui associé aux angles d'Euler, qui spécifie l'orientation d'un référentiel mobile (typiquement, celui de la molécule) par rapport à un référentiel immobile (typiquement, celui du laboratoire). Les angles d'Euler sont schématisés à la figure 34 du chapitre suivant, où une discussion plus élaborée en est faite. Cette approche est bien adaptée pour décrire l'orientation statique d'un objet immobile, mais la résolution des équations de mouvement formulées en terme des angles d'Euler souffre de certaines singularités qui rendent la résolution numérique instable (155, 156).

Un formalisme un peu plus méconnu en mécanique, mais omniprésent dans les domaines de l'infographie et de l'aérospatial, est celui des quaternions (157–159). Les quaternions sont des objets mathématiques introduits par Hamilton au milieu du XIX^{ème} siècle comme une extension des nombres complexes (160, 161). La résolution des équations de mouvement formulées en terme de quaternions ne souffre pas de singularité, limite le nombre d'opérations mathématiques nécessaires à chaque étape d'intégration, permet de gérer facilement les contraintes liées aux corps rigides et permet la formulation d'algorithmes symplectiques, comme nous le verrons plus tard (162). C'est donc le formalisme qui a été choisi ici pour

décrire l'orientation de la molécule d'eau.

Les quaternions

Les quaternions sont des objets à quatre composantes, que l'on peut représenter sous la forme d'un vecteur $\mathbf{q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$. Une manière intuitive de comprendre les quaternions, dans le contexte des rotations, est de les voir comme une association entre une partie scalaire $w = q_0$ et vectorielle $\mathbf{v} = (q_1, q_2, q_3)$, tout comme un nombre complexe est décomposé en une partie réelle et une partie imaginaire. On peut alors utiliser la notation $\mathbf{q} = (w, \mathbf{v}) = (q_0, q_1\tilde{\mathbf{i}}, q_2\tilde{\mathbf{j}}, q_3\tilde{\mathbf{k}})$ où $\tilde{\mathbf{i}}, \tilde{\mathbf{j}}$ et $\tilde{\mathbf{k}}$ représentent une base orthonormale en trois dimensions. De manière similaire à l'unité imaginaire i qui permet de décrire une rotation dans un plan, les quaternions permettent de décrire une rotation en trois dimensions à l'aide des correspondances suivantes :

$$q_0 = \cos \frac{\theta}{2} \quad q_1 = \sin \frac{\theta}{2} n_x \quad q_2 = \sin \frac{\theta}{2} n_y \quad q_3 = \sin \frac{\theta}{2} n_z \quad [3.2]$$

où n_x, n_y et n_z sont les composantes d'un vecteur unitaire $\tilde{\mathbf{n}}$ et θ est l'angle de rotation autour de $\tilde{\mathbf{n}}$. Le vecteur $\tilde{\mathbf{n}}$ correspond à la direction autour de laquelle il faut effectuer une rotation de θ radians pour faire coïncider le référentiel mobile au référentiel immobile. Ces correspondances montrent la relation entre la représentation des orientations par quaternions, et la représentation axe-angle. Les composantes d'un quaternion peuvent également servir à construire une matrice de rotation sans passer par les angles d'Euler :

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2q_1q_2 - 2q_0q_3 & 2q_0q_2 + 2q_1q_3 \\ 2q_0q_3 + 2q_1q_2 & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2q_2q_3 - 2q_0q_1 \\ 2q_1q_3 - 2q_0q_2 & 2q_0q_1 + 2q_2q_3 & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{bmatrix} \quad [3.3]$$

L'algèbre des quaternions obéit à des règles particulières, qui excluent la commutativité de la multiplication. On comprend intuitivement cela en réalisant que la multiplication de deux quaternions est, d'un point de vue géométrique, l'équivalent d'une séquence de rotation, dont le résultat dépend de l'ordre dans lequel les rotations sont effectuées. De plus, puisque les quaternions sont des quantités complexes, ils doivent respecter l'identité suivante :

$$\mathbf{i}^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 = \mathbf{ijk} = -1 \quad [3.4]$$

Pour utiliser les quaternions en tant que générateur de rotation, la relation suivante est utilisée :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{qrq}^{-1} \quad [3.5]$$

où \mathbf{r} et \mathbf{r}' sont les vecteurs avant et après rotation respectivement et $\mathbf{q}^{-1} = (q_0, -q_1, -q_2, -q_3)$. Dans cette équation, le vecteur \mathbf{r} est converti en quaternion pur, un quaternion dont la partie scalaire est nulle : $\mathbf{r} = (0, r_x, r_y, r_z)$. La multiplication de quaternions s'effectue en prenant en compte les contraintes entre les composantes complexes établies à l'équation 3.4. Explicitement, on a pour deux quaternions \mathbf{p} et \mathbf{q} :

$$\begin{aligned}\mathbf{pq} &= (p_0, p_1, p_2, p_3)(q_0, q_1, q_2, q_3) = \\ & p_0q_0 - p_1q_1 - p_2q_2 - p_3q_3, \\ & p_0q_1 + p_1q_0 + p_2q_3 - p_3q_2, \\ & p_0q_2 - p_1q_3 + p_2q_0 + p_3q_1, \\ & p_0q_3 + p_1q_2 - p_2q_1 + p_3q_0 \neq \mathbf{qp}\end{aligned}\tag{3.6}$$

Lorsqu'un quaternion représente une orientation, celui-ci est normalisé car il est nécessaire d'introduire une contrainte sur les quatre composantes pour que celles-ci représentent correctement les trois degrés de liberté rotationnels. L'équation 3.5 peut alors se reformuler d'une manière géométrique :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + 2q_0(\mathbf{v} \times \mathbf{r}) + 2(\mathbf{v} \times (\mathbf{v} \times \mathbf{r}))\tag{3.7}$$

où le symbol \times représentent le produit vectoriel. Les quelques relations présentées ici servent simplement à se faire une idée intuitive des quaternions et de leur utilité en dynamique moléculaire. L'utilisation des quaternions dans le domaine de la modélisation moléculaire est revue à la référence (163). Nous verrons plus loin comment ces objets sont utilisés en pratique dans les simulations.

3.2.3 Interaction eau - gaz rare

Les deux types d'objets utilisés dans les simulations ont été décrits dans les deux sous-sections précédentes, l'interaction entre ces deux objets est décrite ici.

Les atomes de gaz rare interagissent avec la molécule d'eau par le biais d'un potentiel calculé par chimie quantique (164). Ce potentiel a été calculé en situant un atome de gaz rare sur une grille de points correspondants à différentes positions dans le référentiel de la molécule d'eau, puis en calculant l'énergie potentielle électronique associée à chacune de ces positions. La distance r entre l'atome de gaz rare et l'origine du référentiel de la molécule d'eau est balayée de 3 à 15 Å par pas de 0,1 Å, alors que les angles polaire et azimutal sont balayés de 0 à 90° par pas de 30° et de 0 à 180° par pas de 5° respectivement (voir la figure 12 pour la définition des angles). Une fonction analytique fut ensuite paramétrée pour reproduire cette grille de point et implémentée dans une routine Fortran par l'auteur de la référence (164) pour calculer l'énergie associée à des configurations arbitraires du complexe binaire H₂O-GR (où GR =

He, Ne, Ar, Kr ou Xe). Cette surface d'énergie potentielle en particulier à été choisie pour sa précision par comparaison avec celle obtenue expérimentalement pour le dimère H₂O-Ar (165).

3.3 Notions de mécanique statistique

Les lois du mouvement de Newton, énoncées dans ses *Principia Mathematica*, sont surement la formulation la plus célèbre de la mécanique classique. Cependant, cette formulation n'est pas la seule existante, et l'approche d'Hamilton est plus adaptée pour construire une compréhension formelle de la dynamique moléculaire à partir de la mécanique analytique. Le but de cette section est d'introduire quelques concepts fondamentaux de mécanique statistique sous-jacents aux algorithmes de dynamique moléculaire utilisés dans cette thèse. Les informations présentées sont principalement inspirées des références (100, 113, 162).

3.3.1 Équations du mouvement de Hamilton et espace des phases

Dans la formulation hamiltonnienne de la mécanique, les quantités de base utilisées sont les coordonnées généralisées et leurs moments conjugués, habituellement notés q et p respectivement. Une coordonnée généralisée q peut être une distance, un angle ou n'importe quel degré de liberté du système, et son moment conjugué p est défini comme $p = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}}$ où L est le Lagrangien, la différence entre l'énergie cinétique K et potentielle V du système, et $\dot{q} = \frac{\partial q}{\partial t}$. Par exemple, pour l'oscillateur harmonique en une dimension, $q = x$, $L = K(\dot{x}) - V(x) = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$ et $p = m\dot{x}$.

À partir des coordonnées généralisées et de leurs moments conjugués, les équations du mouvement se formulent simplement :

$$\dot{q} \equiv \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} \equiv \frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad [3.8]$$

où H est l'Hamiltonien du système, la somme des énergies cinétiques et potentielles (formellement, l'Hamiltonien est la transformée de Legendre du Lagrangien par rapport à la dérivée temporelle de la coordonnée q). On voit que pour produire une trajectoire, il est nécessaire de connaître, ou d'imposer, des conditions initiales sur les coordonnées généralisées q et sur leurs moments conjugués p .

L'avantage conceptuel de cette formulation de la mécanique est que l'on peut la représenter géométriquement, dans un espace appelé *l'espace des phases*. L'espace des phases possède $2N$ dimensions, où N le nombre de degrés de liberté du système. Si l'on reprend l'exemple de l'oscillateur harmonique en une dimension, celui-ci peut se déplacer selon x seulement, l'espace des phases aura alors deux dimensions, x

et p_x , représentant sa position sur l'axe x et son moment selon ce même axe. On peut alors représenter n'importe quel état du système par un point dans l'espace des phases $\eta = (x, p_x)$ et l'évolution de ce système comme l'évolution du point $\dot{\eta}$.

Les équations d'Hamilton ont un certain nombre de propriétés importantes. La première est relative à la conservation de l'Hamiltonien :

$$\frac{\partial H(q, p)}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = 0 \quad [3.9]$$

Autrement dit, l'énergie totale est conservée. Cela implique que l'ensemble des points dans l'espace des phases obtenu par la résolution des équations de Hamilton correspond à des états du système ayant la même énergie. Cet ensemble est appelé l'ensemble *microcanonique*. Inversement, si on veut générer un ensemble correspondant à d'autres contraintes, par exemple des systèmes ayant une même température (ensemble *canonique*) ou une même pression (ensemble *isobare*), les équations du mouvement doivent être modifiées pour inclure un thermostat ou un barostat.

L'énergie totale n'est pas la seule quantité à être conservée lorsqu'une trajectoire est générée avec les équations de Hamilton. En effet, pour n'importe quelle fonction $a(\eta)$ de l'espace des phases, l'évolution temporelle de a est donnée par :

$$\frac{\partial a(\eta)}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial a}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial a}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \equiv \{a, H\} \quad [3.10]$$

où le dernier terme est appelé le crochet de Poisson. Si a est une quantité conservée, alors $\frac{\partial a}{\partial t} = 0 = \{a, H\}$. Le crochet de Poisson est l'équivalent classique du commutateur en mécanique quantique. Nous allons voir au chapitre suivant que si un opérateur commute avec l'Hamiltonien, alors cet opérateur correspond à une observable qui est conservée, et le nombre quantique associé à cette observable est un bon nombre quantique pour spécifier l'état du système. La relation 3.10 est l'équivalent classique de cette affirmation. Cette relation montre aussi l'équivalence entre l'évolution temporelle de a , et son évolution dans l'espace des phases. Cette équivalence forme la base de l'hypothèse *ergodique*.

Deux autres propriétés importantes des équations de Hamilton, reliées l'une à l'autre mais plus abstraites que les lois de conservation, sont leur structure symplectique et le fait qu'elles préservent le volume dans l'espace des phases. Cette dernière propriété, connue sous le nom de *théorème de Liouville*, est essentielle aux calculs des moyennes d'ensemble et des propriétés thermodynamiques d'équilibre. Une manière simplifiée mais intuitive de comprendre la structure symplectique est de dire que les solutions des équations du mouvement sont uniques, et dépendent seulement des conditions initiales, c'est à dire que connaissant $\eta(t_0)$, il existe une seule et unique solution pour $\eta(t_0 + t)$. Il est primordial que lorsque les équations du mouvement sont intégrées numériquement, cette structure symplectique soit conservée au

mieux par l'intégrateur pour ne pas produire des trajectoires chaotiques.

3.3.2 Évolution d'un point dans l'espace des phases

À partir de l'équation 3.10, on peut définir un nouvel opérateur L (ne pas confondre avec le Lagrangien), l'*opérateur de Liouville*, défini tel que $iLA \equiv \{A, H\}$. Cet opérateur décrit l'évolution temporelle de la fonction $A(\eta)$ mais peut en fait s'appliquer sur n'importe quelle fonction de q et p :

$$iL = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \quad [3.11]$$

Par exemple, l'évolution temporelle du point η dans l'espace des phases, est donnée par $\dot{\eta} = iL\eta$ dont la solution est :

$$\eta(t_0 + t) = \exp(iLt)\eta(t_0) \quad [3.12]$$

L'opérateur $\exp(iLt)$ est appelé le *propagateur*. L'équation 3.12 est une solution analytique exacte à tous les problèmes à N -corps que l'on peut rencontrer en mécanique. Bien que cette équation ne puisse pas être résolue analytiquement, elle est un point de départ utile pour développer des approximations numériques permettant la résolution des équations hamiltoniennes.

Le premier pas à faire pour le développement d'approximations numériques est de séparer iL en ses deux composantes iL_1 et iL_2 :

$$iL_1 = \frac{\partial H}{\partial p} \frac{\partial}{\partial q} \quad iL_2 = -\frac{\partial H}{\partial q} \frac{\partial}{\partial p} \quad [3.13]$$

et de réécrire le propagateur comme $\exp(iLt) = \exp[(iL_1 + iL_2)t]$. Cependant, les opérateurs iL_1 et iL_2 ne commutent pas en général, de telle sorte que la somme dans l'exponentiel ne peut pas être transformée en produit de propagateurs agissant sur q et p séparément. C'est ici qu'intervient la première approximation, découlant du *théorème de Trotter symétrique*, où l'on discrétise la variable de temps t en introduisant la variable $\Delta t = t/j$ où j est un entier positif :

$$\exp(iLt) = \exp[(iL_1 + iL_2)t] = \lim_{j \rightarrow \infty} [\exp(iL_2\Delta t/2) \exp(iL_1\Delta t) \exp(iL_2\Delta t/2)]^j \quad [3.14]$$

Pour le cas simple d'une particule de masse m qui se déplace en une dimension sous l'influence du

potentiel $V(x)$, on a par exemple :

$$H(p_x, x) = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) \quad iL_1 = v_x \frac{\partial}{\partial x} \quad iL_2 = F_x \frac{\partial}{\partial p_x} \quad [3.15]$$

où $v_x = p_x/m$ et F_x est la force s'appliquant sur la particule. En prenant $j = 1$ dans l'équation 3.14, l'évolution du point initial $\eta_0 = (x_0, p_{x_0})$ dans l'espace des phases est donnée par le propagateur approximé :

$$\exp(iLt) \approx \exp\left(\frac{\Delta t}{2} F_x(0) \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \exp\left(\Delta t v_x(0) \frac{\partial}{\partial x}\right) \exp\left(\frac{\Delta t}{2} F_x(0) \frac{\partial}{\partial p_x}\right) \quad [3.16]$$

Le premier et le dernier termes de cette équation agissent sur p_x seulement, alors que le deuxième terme agit sur x seulement, et on peut écrire, en appliquant ce propagateur de gauche à droite sur le vecteur $\eta_0 = (x_0, p_{x_0})$:

$$\begin{aligned} p_x \left(\frac{\Delta t}{2} \right) &= p_{x_0} + \frac{\Delta t}{2} F_x(0) && \text{"Half-kick"} \\ x(\Delta t) &= x_0 + \frac{\Delta t}{m} p_x \left(\frac{\Delta t}{2} \right) && \text{"Drift"} \\ p_x(\Delta t) &= p_x \left(\frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\Delta t}{2} F_x(\Delta t) && \text{"Half-kick"} \end{aligned} \quad [3.17]$$

On voit que cette procédure de factorisation du propagateur se traduit directement en instructions facilement programmables, d'où le nom de *méthode de traduction directe* de ce formalisme que l'on retrouve dans la littérature (166). En rajoutant une étape de calcul des forces après la mise à jour des positions (l'étape de "Drift"), l'équation 3.17 est en fait l'algorithme de Verlet-vitesse, largement employé en dynamique moléculaire.

Cette méthode de factorisation par le théorème de Trotter pour dériver des approximations numériques à la résolution des équations du mouvement a l'immense avantage de conserver les propriétés des équations de mouvement. C'est ce qui explique pourquoi l'intégrateur de Verlet a de si bonnes propriétés de conservation comparé à d'autres schémas d'intégration numérique. De plus, dans la limite où $j \rightarrow \infty$ et $\Delta t \rightarrow 0$, l'intégrateur devient exact.

En utilisant le formalisme des quaternions et la procédure de factorisation décrite ci-dessus, Miller et ses collègues ont dérivé un algorithme pour l'intégration numérique des équations du mouvement des corps rigides, baptisé NO_SQUISH pour *NOvel Symplectic QUaternIon ScHeme* (167). Cet algorithme, ainsi que celui de Verlet-vitesse décrit à l'équation 3.17 ont été implémentés par l'auteur de cette thèse dans un code de dynamique moléculaire pour produire des trajectoires de la molécule d'eau soumise au potentiel d'interaction de la référence (164). Les détails de ce code et sa validation sont discutés à la

section suivante.

3.3.3 Fonction de corrélation temporelle et spectre vibrationnel

Comme discuté au chapitre 1, les spectres de rotation ou de rovibration des molécules confinées sont caractérisés par une transition qui n'existe pas en phase gazeuse : le mode d'oscillateur local. Cette observable expérimentale joue un rôle central dans les effets de confinement qui sont étudiés dans cette thèse. De manière général, les observables expérimentales peuvent être obtenues à partir de trajectoires calculées par dynamique moléculaire par le biais de *fonction de corrélation temporelle* ; quelques concepts relatifs à ces fonctions sont introduits ici.

Comme nous l'avons vu, en mécanique classique, l'état du système est complètement décrit par les coordonnées généralisées q et leurs moments conjugués p , et l'évolution temporelle du système se décrit comme le déplacement d'un point dans l'espace des phases. Toute variable dynamique du système est alors fonction de p et q ; explicitement, on utilise la notation $A(t) = [q(t), p(t)]$ pour la variable A . Dans ce contexte, une fonction de corrélation temporelle entre les temps t_1 et t_2 , et entre deux variables dynamiques $A(t_1)$ et $B(t_2)$ est définie comme :

$$C_{AB}(t_1, t_2) \equiv \int dq dp A[q(t_1), p(t_1)] B[q(t_2), p(t_2)] f(q, p) = \langle A(t_1) B(t_2) \rangle \quad [3.18]$$

où $f(q, p)$ est la fonction de partition : une fonction de distribution dans l'espace des phases, décrivant comment, à l'équilibre, l'ensemble des points décrivant l'évolution du système est distribué, compte tenu des contraintes auxquelles le système est soumis (énergie constante, température constante, etc). Cette fonction dépend donc de l'ensemble statistique (microcanonique, canonique, etc), notion déjà rencontrée à la section précédente. À température constante par exemple, cette fonction est proportionnelle à la distribution de Boltzmann, alors qu'à énergie constante, cette fonction est simplement l'inverse du nombre de point dans l'espace des phases correspondants à l'énergie totale du système. Cette fonction de distribution est indépendante du temps dans les systèmes stationnaires, c'est-à-dire à l'équilibre.

Une propriété importante pour la dynamique moléculaire est que, pour les systèmes stationnaires, la fonction $C_{AB}(t_1, t_2)$ dépend seulement de l'intervalle de temps t écoulé entre t_1 et t_2 . Cela signifie que cette fonction peut également être évaluée comme une moyenne sur les origines temporelles t_0 , plutôt qu'une moyenne dans l'espace des phases :

$$C_{AB}(t_1, t_2) = C_{AB}(t = t_2 - t_1) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt_0 A(t_0) B(t_0 + t) = \langle A(t_0) B(t_0 + t) \rangle \quad [3.19]$$

L'égalité entre les équations 3.18 et 3.19 est impliquée par l'hypothèse ergodique. À $t = 0$, on a donc

$C_{AB}(0) = \langle AB \rangle$, la moyenne à l'équilibre du produit des variables A et B . De cette égalité, et de l'inégalité de Cauchy-Schwartz, $\langle AB \rangle^2 \leq \langle AA \rangle \langle BB \rangle$, on a que l'amplitude d'une fonction d'autocorrélation, c'est-à-dire quand $A = B$, n'est jamais plus grande que sa valeur initiale. Autrement dit, une fonction d'autocorrélation ne peut que rester constante, ou diminuer dans le temps. Un cas où $C_{AA}(t)$ est constante correspondrait à un système où la variable A est constante, on peut par exemple penser au cas où A correspond à la vitesse d'une particule en l'absence totale d'interaction, où à la position d'un objet immobile. Dans la plupart des cas cependant, la fonction d'autocorrélation diminue, et l'échelle de temps associée à cette diminution s'appelle le *temps de corrélation*.

Le temps de corrélation est souvent associé conceptuellement à la “mémoire” du système, dans le sens où pour un intervalle de temps t très petit par rapport au temps de corrélation, une variable $A(t_0 + t)$ sera très similaire à $A(t_0)$, le temps t_0 servant d'origine ; autrement dit la dépendance de $A(t_0 + t)$ sur $A(t_0)$ est très forte : les conditions initiales choisies influencent fortement la valeur de $A(t_0 + t)$. Au contraire, pour un intervalle de temps t beaucoup plus long que le temps de corrélation, les valeurs de $A(t_0 + t)$ et $A(t_0)$ sont complètement décorréliées, le choix des conditions initiales n'ayant plus d'influence sur la valeur de $A(t)$.

Une manière triviale de représenter graphiquement une variable dynamique $A(t)$ consiste à tracer l'amplitude de A pour chaque temps t . En plus de ce domaine temporel, une manière équivalente de représenter les variations de A est d'utiliser le domaine en fréquence, indiquant quelles sont les fréquences impliquées dans ces variations. Un tel graphique s'appelle la *densité spectrale de puissance*, ou le *spectre de puissance* de la variable A . Le théorème de Wiener-Khinchin montre que la densité spectrale de puissance et la fonction d'autocorrélation de la variable A sont la transformée de Fourier l'une de l'autre. On voit alors le lien apparaître entre spectroscopie et dynamique moléculaire : grâce aux fonctions de corrélation et au théorème de Wiener-Khinchin, on peut calculer des densités spectrales de puissance à partir des trajectoires calculées. La nature du spectre obtenu dépend de la fonction de corrélation utilisée, et le plus souvent en chimie, ce sont les fonctions d'autocorrélation dipolaire ou de vitesse qui sont utilisées dans la littérature pour calculer des spectres infrarouges ou des densités spectrales de puissance (spectres vibrationnels) respectivement (152, 168–178).

Puisque la variable de temps est discrétisée lors de la résolution numérique des équations du mouvement, l'équation 3.19 est utilisée en pratique sous la forme suivante pour calculer la fonction d'autocorrélation de vitesse :

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{t_{max}} \sum_{t_0=0}^{t_{max}} \frac{\vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0 + t)}{\vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_0)} \quad [3.20]$$

où N représente le nombre total de molécules et \vec{v}_i la vitesse de la molécule i . En effet, les fonctions

d'autocorrélation sont en général moyennées sur l'origine temporelle t_0 et sur toutes les molécules identiques. En prenant la transformée de Fourier de cette fonction, on obtient la densité d'état vibrationnel (spectre de phonon) de la matrice si i correspond aux atomes de gaz rare, ou le spectre vibrationnel du centre de masse de la molécule d'eau si on considère la vitesse de cette dernière.

Pour illustrer ce dernier point, il est instructif d'examiner le cas de l'oscillateur harmonique amorti, car ce modèle est solvable analytiquement et représente un paradigme pour tout ce qui touche aux phénomènes de relaxation. Ce modèle est caractérisé par deux paramètres : ω_0 , la fréquence naturelle de l'oscillateur, et γ le paramètre de friction. Ce dernier paramètre quantifie le couplage entre l'oscillateur harmonique et le reste de l'environnement avec lequel cet oscillateur peut échanger de l'énergie. On peut physiquement l'interpréter comme une fréquence de collision. La fonction d'autocorrélation de vitesse pour l'oscillateur est donnée par l'équation :

$$C_{vv}(t) = \exp(-\gamma t) \cos(\tilde{\omega} t) \quad \text{avec} \quad \tilde{\omega} = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad [3.21]$$

Cette équation est illustrée à la figure 11 pour $\omega_0 = 50 \text{ cm}^{-1}$ et différentes valeurs de γ , dont $\gamma = 0$, qui représente le cas de l'oscillateur libre, en l'absence totale d'interaction. Sur la même figure sont représentées les densités spectrales de puissance de l'oscillateur pour les différents cas, obtenues par la transformée de Fourier de $C_{vv}(t)$.

En l'absence totale d'interaction, la fonction d'autocorrélation de vitesse ne décroît jamais et l'oscillateur garde une mémoire infinie des conditions initiales. En termes spectroscopiques, on dit que le temps de vie de cet état est infini, ce qui donne, sur le spectre vibrationnel, une transition infiniment étroite centrée sur la fréquence naturelle de l'oscillateur. Lorsque $\gamma > 0$ au contraire, la fonction d'autocorrélation de vitesse décroît sur un intervalle de temps caractéristique $1/\gamma$, et la raie s'élargit sur le spectre vibrationnel. On peut montrer que la transformée de Fourier de l'équation 3.21 correspond à une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est donnée par la variable Γ (Eq. 3.22), avec la relation $\Gamma = 2\gamma$.

$$L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad [3.22]$$

La dépendance inverse entre temps de vie et largeur de raie en spectroscopie est alors bien illustrée ici. Plus le couplage entre l'oscillateur et l'environnement est fort, c'est-à-dire, plus l'échange d'énergie est efficace entre ces deux parties du système, plus le temps de vie est court. Ce simple exemple montre comment on peut extraire de l'information sur la force du couplage entre la molécule d'eau et la matrice, soit par le biais de la fonction d'autocorrélation de vitesse, soit en examinant la largeur à mi-hauteur des spectres expérimentaux ou calculés.

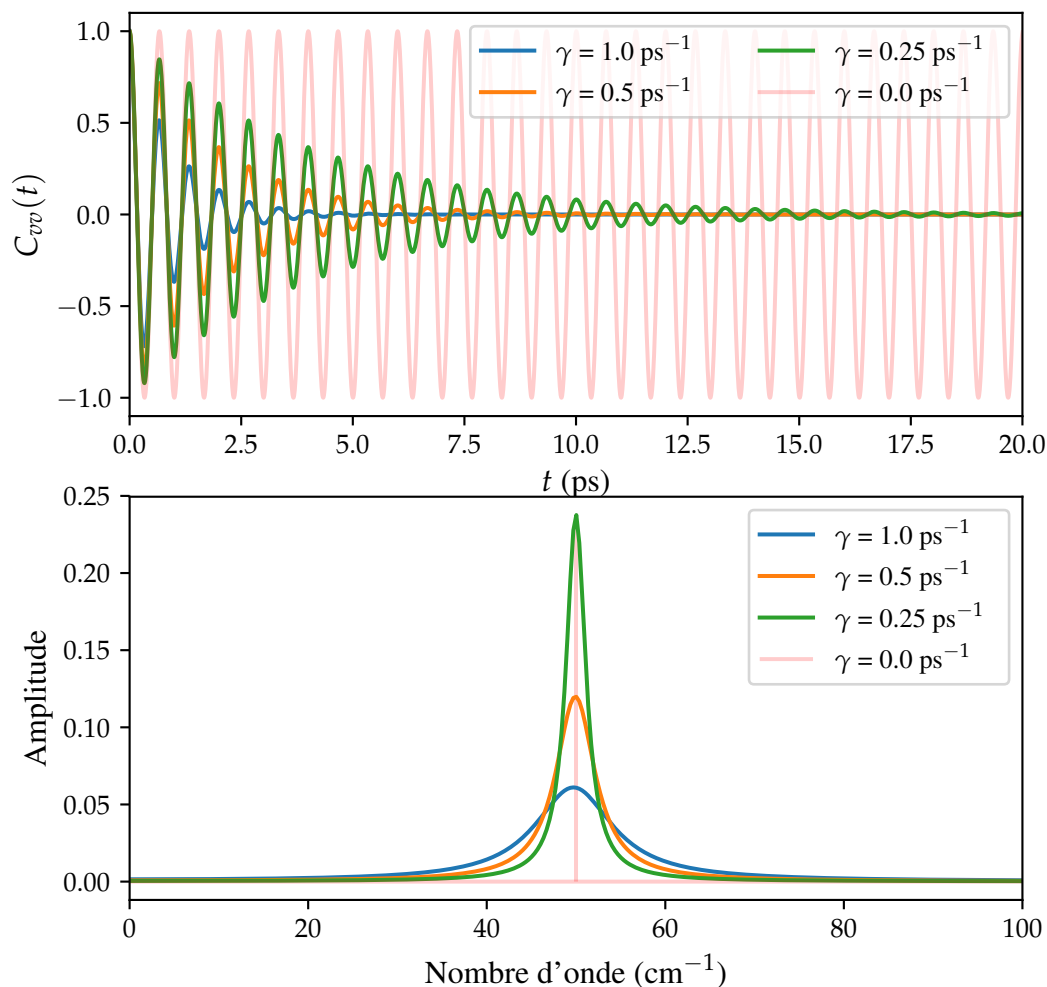


Figure 11 Fonctions d'autocorrélation de vitesse et densités spectrales de puissance pour l'oscillateur harmonique amorti.

3.4 Résolution numérique des équations du mouvement

Nous l'avons vu à la section précédente, le but de la dynamique moléculaire est de produire un ensemble de points dans l'espace des phases à partir de propagateurs approximés. Quand ces propagateurs sont implémentés numériquement pour résoudre les équations de mouvement d'un grand nombre de particules, on parle plutôt d'*intégrateur*. Cette section décrit le programme utilisé pour produire des trajectoires à l'aide des intégrateurs Verlet-vitesse et NO_SQUISH. Ce programme est écrit dans le langage C, et les détails techniques de programmation tels que l'organisation du code source ou la gestion de la mémoire sont délibérément omis de la discussion pour se concentrer sur l'aspect physique des simulations. Le code source est disponible librement sur [GitHub](#).

3.4.1 Structure du programme

Le programme est structuré en trois parties principales : la préparation du système selon des conditions initiales, le calcul des forces, et l'intégration des équations du mouvement. Ces trois parties forment le noyau central de tout programme de dynamique moléculaire. En plus de ces parties, un fichier texte contenant des informations sur la molécule d'eau, la matrice et des paramètres généraux de la simulation est nécessaire. Ce fichier texte est lu par le programme à l'exécution (*runtime*), les paramètres qu'il contient sont séparés du code source pour pouvoir être facilement modifiés, sans avoir à recompiler le code source. Ces paramètres incluent la masse des atomes de la molécule d'eau et de gaz rare, les paramètres d'interaction ϵ et σ , et la température. Finalement, des fichiers contenant les positions et les vitesses de tous les atomes, ainsi que l'orientation de la molécule d'eau, sont écrits et mis à jour à chaque étape de la dynamique.

Unités utilisées

Les unités utilisées à l'interne pour les grandeurs de base sont indiquées au tableau 11. Ce choix d'unités implique que l'énergie s'exprime en $\text{u.m.a} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{fs}^{-2}$, mais les cm^{-1} sont utilisés dans les fichiers d'entrées et de sorties pour des raisons pratiques.

Tableau 11 Récapitulatif des unités utilisées.

Dimensions	Temps	Distance	Masse
Unités	fs	\AA	u.m.a

Conditions initiales

Comme nous l'avons vu à l'équation 3.8, des conditions initiales sont nécessaires à la production de toute trajectoire. Ces conditions initiales concernent les positions et les vitesses de tous les atomes du système. Le choix des positions initiales est problématique en général, car selon le système à l'étude, il peut être difficile de savoir, a priori, si la configuration choisie ne correspond pas à un état très énergétique du système qui sera instable à la dynamique. Ici, ce problème est évité car nous avons affaire à un cristal de gaz rare dont la structure est bien connue, il s'agit simplement d'un réseau cubique faces-centrées. Les atomes de la matrice sont donc disposés selon les positions de ce réseaux. Pour cela, sept mailles élémentaires sont dupliquées dans les trois directions de l'espace, ce qui donne un total de 1372 atomes de gaz rare et une cellule de simulation cubique d'environ 34 \AA de côté.

Les vitesses atomiques sont échantillonnées à partir de la distribution de Boltzmann correspondant à la température souhaitée. Comme expliqué plus haut, en l'absence de modification des équations du mouvement pour inclure un thermostat, la température n'est pas maintenue constante au cours de la dynamique et celle-ci peut varier de la température souhaitée après quelques centaines d'étapes d'intégration. Le programme écrit dans le cadre de cette thèse n'inclut pas de thermostat, il est donc nécessaire de recourir à un autre programme pour équilibrer les vitesses atomiques à la température souhaitée. Pour cela, le code LAMMPS est utilisé (179) dans l'ensemble isotherme-isobare qui permet de maintenir la température constante et d'ajuster le volume de la cellule de simulation jusqu'à atteindre l'équilibre. Les vitesses et positions résultant de ce processus d'équilibration sont ensuite utilisées comme conditions initiales pour intégrer les équations du mouvement à énergie constante.

La molécule d'eau, orientée aléatoirement, est insérée dans la matrice après équilibration, en retirant l'atome de gaz rare occupant la position la plus centrale de la cellule. Une orientation aléatoire est choisie à cause de la grande symétrie du site de confinement (cuboctaèdre, groupe I_h). La substitution d'un atome d'argon par une molécule d'eau après l'étape d'équilibration introduit une légère perturbation, qui est négligée étant donnée la taille globale de la matrice.

Pour chaque essai différent, c'est-à-dire pour chaque molécule du tableau 14, chaque température et chaque valeur du paramètre σ de la matrice, dix trajectoires sont initiées avec des conditions initiales différentes pour échantillonner une plus grande portion de l'espace des phases disponible à la molécule d'eau.

Calcul des forces

Deux types de corps sont présents dans la simulation : les atomes de gaz rare et la molécule d'eau. Les forces entre les atomes de gaz rares s'évaluent analytiquement en dérivant le terme d'énergie potentielle de Lennard-Jones (Eq. 3.1). On trouve :

$$\vec{F}_{ij} = \frac{48\epsilon}{r_{ij}^2} \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \frac{1}{2} \right) \vec{r}_{ij} \quad [3.23]$$

où \vec{r}_{ij} est le vecteur reliant les atomes i et j .

L'interaction entre la molécule d'eau et les atomes de gaz rare est décrite par le potentiel de la référence (164), exprimé en coordonnées sphériques r , θ et ϕ (figure 12). Dans les informations supplémentaires de cet article, l'auteur joint un code Fortran pour calculer l'énergie potentielle associée à n'importe quelle configuration spatiale entre une molécule d'eau et un atome de gaz rare. Ce code a été traduit en C pour être incorporé au programme de dynamique moléculaire.

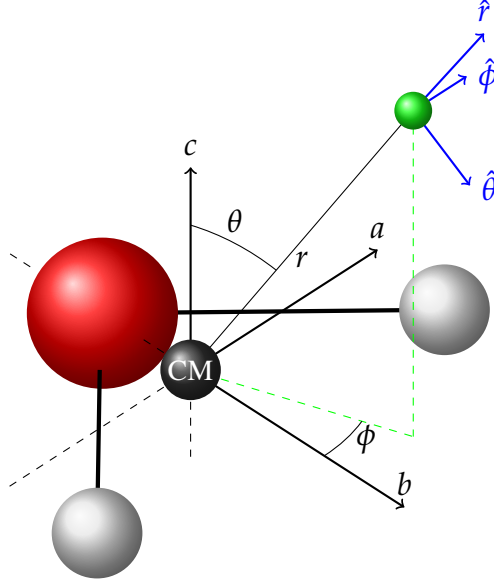


Figure 12 Définition des coordonnées sphériques pour un atome de gaz rare, représenté par la sphère verte, dans le référentiel de la molécule d'eau. Le centre de masse (CM) est à l'origine. Les vecteurs bleus attachés à l'atome de gaz rare représentent les vecteurs unitaires apparaissant dans le gradient en coordonnées sphériques.

Afin de calculer les forces agissant sur la molécule d'eau, il est nécessaire de connaître le gradient du potentiel. Celui-ci est donné, en coordonnées sphériques, à l'équation 3.24, les vecteurs unitaires apparaissant dans cette équation sont définis à l'équation 3.25 et schématisés à la figure 12. Sur cette figure, l'origine du référentiel de la molécule d'eau est placé au centre de masse, contrairement à la publication originale (164) où l'origine du référentiel coïncide avec la position de l'atome d'oxygène. Ce changement de convention est fait pour être cohérent avec le reste des travaux rapportés dans ce document.

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \hat{\theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} \quad [3.24]$$

$$\hat{r} = \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad \hat{\theta} = \begin{bmatrix} \cos \theta \cos \phi \\ \cos \theta \sin \phi \\ -\sin \theta \end{bmatrix} \quad \hat{\phi} = \begin{bmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{bmatrix} \quad [3.25]$$

Les trois composantes du gradient de l'équation 3.24 sont dérivés numériquement en utilisant la dérivée symétrique par différence finie, dont un exemple est donnée à l'équation 3.26.

$$\frac{\partial V(r, \theta, \phi)}{\partial r} \approx \frac{V(r + \Delta r, \theta, \phi) - V(r - \Delta r, \theta, \phi)}{2\Delta r} \quad [3.26]$$

Les incréments Δr , $\Delta\theta$ et $\Delta\phi$ ont été fixés à 10^{-5} Å ou radians. Une telle valeur a été choisie car la théorie cinétique des gaz nous apprend que, sur l'échelle de temps de la femto-seconde, qui est l'échelle de temps appropriée pour intégrer les équations du mouvement, une molécule de la masse de la molécule d'eau a une vitesse moyenne de l'ordre de 10^{-3} Å.fs $^{-1}$ pour une température de l'ordre de 10 K. On retrouve d'ailleurs le même ordre de grandeur en partant de la fréquence expérimentale du mode d'oscillateur local et en considérant une taille du site de confinement de l'ordre de l'Ångström. L'incrément choisi pour calculer numériquement le gradient du potentiel est alors deux ordres de grandeur plus petit que le déplacement typique entre deux étapes d'intégration.

Les composantes $\hat{\theta}$ et $\hat{\phi}$ du gradient correspondent à un moment de force (*torque*) selon les axes $\hat{\phi}$ et c respectivement, alors que la composante \hat{r} correspond à un mouvement de translation. Le vecteur unitaire $\hat{\phi}$ se décompose en ses composantes a et b , de telle manière que les composantes du moment de force selon les trois axes principaux de la molécule d'eau sont disponibles. L'algorithme NO_SQUISH utilise justement ces composantes pour mettre à jour l'orientation du référentiel mobile, alors que l'algorithme de Verlet-vitesse utilise la composante radiale du gradient de potentiel pour mettre à jour la position de la molécule.

Intégration

Nous avons déjà vu comment l'algorithme de Verlet-vitesse est dérivé formellement à partir des équations du mouvement de Hamilton et de la procédure de factorisation de Trotter. Cette même approche fut employée par Miller et ses collègues pour arriver à un schéma d'intégration du mouvement rotationnel des corps rigides (167). Cette dérivation, bien plus élaborée que celle de l'algorithme de Verlet-vitesse, est donnée ici dans les grandes lignes seulement.

La coordonnée généralisée est le quaternion \mathbf{q} spécifiant l'orientation du référentiel du corps rigide. Le moment conjugué \mathbf{p} à cette coordonnée est défini par :

$$\mathbf{p} = 2\mathbf{S}\mathbf{D}^{-1}\omega^{(4)} \quad [3.27]$$

où les matrices \mathbf{S} et \mathbf{D} sont définies en terme des composantes du quaternion et des moments d'inertie selon les axes principaux du corps rigide respectivement :

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D} = \begin{bmatrix} I_1^{-1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & I_x^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & I_y^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & I_z^{-1} \end{bmatrix} \quad [3.28]$$

et $\omega^{(4)}$ est la vitesse angulaire à quatre composantes :

$$\omega^{(4)} = 2\mathbf{S}^\dagger \dot{\mathbf{q}} \equiv (\omega_1, \omega_x, \omega_y, \omega_z) \quad [3.29]$$

La composante ω_1 de la vitesse angulaire, et le moment d'inertie selon l'axe correspondant I_1 , ne représentent rien physiquement. Ce sont des constantes qui, lors de l'intégration des équations du mouvement, assurent que la contrainte de normalisation du quaternion soit respectée. En plus d'éviter les singularités pour certaines orientations, la satisfaction implicite de cette contrainte est ce qui donne tout leur intérêt aux quaternions en dynamique moléculaire, par rapport aux équations du mouvement des corps rigides d'Euler (162, 180).

L'Hamiltonien de rotation introduit par Miller se décompose en cinq termes :

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{k=1}^4 h_k(\mathbf{q}, \mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) \quad \text{avec} \quad h_k = \frac{1}{8I_k} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{c}_k)^2 \quad [3.30]$$

où les termes \mathbf{c}_k correspondent aux colonnes de la matrice \mathbf{S} . En utilisant le théorème de Trotter symétrique sur cet Hamiltonien, on obtient l'intégrateur suivant :

$$\begin{aligned} \exp(iLt) &\approx \exp(iL_5\Delta t/2) \\ &\times [\exp(iL_4\delta t/2) \exp(iL_3\delta t/2) \exp(iL_2\delta t) \exp(iL_3\delta t/2) \exp(iL_4\delta t/2)]^j \\ &\times \exp(iL_5\Delta t/2) \end{aligned} \quad [3.31]$$

où $\delta t = \Delta t/j$, et l'opérateur iL_1 n'apparaît pas dans l'expansion car en choisissant $\omega_1 = 0$, on a $h_1 = 0$ pour tous les temps. Enfin, l'action des opérateurs iL_k avec $k = 2, 3, 4$ est donnée par :

$$\exp(iL_k\delta t)\mathbf{q} = \cos(\zeta_k\delta t)\mathbf{q} + \sin(\zeta_k\delta t)\mathbf{c}_k \quad [3.32]$$

$$\exp(iL_k\delta t)\mathbf{p} = \cos(\zeta_k\delta t)\mathbf{p} + \sin(\zeta_k\delta t)\mathbf{d}_k \quad [3.33]$$

où \mathbf{d}_k est défini de manière similaire à \mathbf{c}_k mais en fonction des composantes de \mathbf{p} et ζ_k est donné par :

$$\zeta_k = \frac{1}{4I_k} \mathbf{p} \cdot \mathbf{c}_k \quad [3.34]$$

L'action de l'opérateur iL_5 est donnée par :

$$\exp(iL_5\Delta t)\mathbf{p} = \mathbf{p} + \Delta t F^{(4)} \quad \text{avec} \quad F^{(4)} = 2\mathbf{S}\tau^{(4)} \quad [3.35]$$

où $\tau^{(4)} = (0, \tau_x, \tau_y, \tau_z)$ correspond au moment de force selon les axes principaux du corps rigide.

L'annexe de l'article original de Miller contient un pseudo-code expliquant certains détails d'implémentation numérique (167). Avec cet algorithme, celui de Verlet-vitesse, et les différents potentiels d'interaction, nous avons tous les outils nécessaires pour générer des trajectoires. À chaque étape d'intégration, les positions et vitesses de tous les atomes de gaz rare et du centre de masse de la molécule d'eau, ainsi que l'orientation de cette molécule, sont enregistrées pour pouvoir être analysées *in fine*. Avant de présenter le résultat de ces analyses, quelques preuves du bon fonctionnement du programme de dynamique moléculaire sont fournies. Cette phase de validation est une étape obligatoire dans toute simulation.

3.4.2 Validation du programme

La signature la plus évidente que l'intégration numérique des équations du mouvement se déroule correctement est la conservation de l'énergie totale, puisque c'est une propriété des équations de mouvement que l'on cherche à résoudre (162, 180). Les auteurs de la référence (167) mesurent cette conservation simplement avec le ratio :

$$\Delta E(t) = \frac{E(t) - \langle E \rangle}{\langle E \rangle} \quad [3.36]$$

où $E(t)$ est l'énergie instantanée et $\langle E \rangle$ est l'énergie moyenne sur un intervalle de temps donné. Cette mesure est reproduite ici pour un système complet (gaz rare et molécule d'eau) et un système comprenant seulement des atomes de gaz rare, où l'intégrateur NO_SQUISH ne joue aucun rôle, pour avoir un point de référence. Les équations sont intégrées durant 10^5 étapes, avec un pas d'intégration $\Delta t = 2$ fs. Les résultats sont présentés à la figure 13.

Les fluctuations de l'énergie totale sont de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1} , du même ordre de grandeur que celui obtenu dans la référence (167), résultat typique en dynamique moléculaire (162, 180), et ne présentent aucune déviation systématique sur l'échelle de temps d'intérêt. D'un point de vue théorique, l'oscillation de l'énergie autour de sa valeur moyenne est expliquée par le concept de “*shadow Hamiltonian*” dans la littérature, c'est-à-dire un Hamiltonien qui n'est pas exactement celui du système, mais qui en reste proche tout au long de la trajectoire, telle une ombre qui suit la trajectoire d'un objet en mouvement, et qui tend exactement vers le “vrai” Hamiltonien quand l'incrément de temps tend vers zéro (181–184). Ainsi, les propriétés de conservation d'un intégrateur dépendent directement de l'incrément de temps utilisé. Ici, étant donné les bons résultats de la figure 13, un incrément de temps $\Delta t = 2$ fs est tout à fait approprié. Notons que l'algorithme NO_SQUISH, considérablement plus élaboré que celui de Verlet-vitesse, n'ajoute aucune perturbation notable dans les fluctuations de l'énergie totale.

Une autre manière de juger du bon fonctionnement d'une simulation est de vérifier qu'elle mène à un état

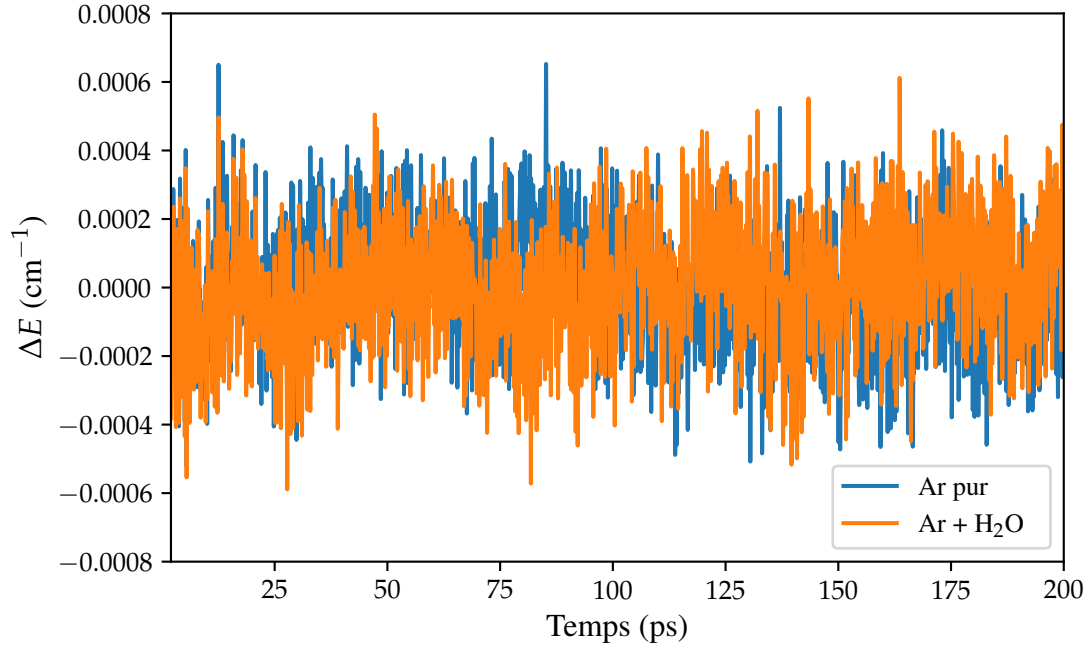


Figure 13 Fluctuation de l'énergie totale en fonction du temps.

physique correct. Par exemple, on sait qu'à l'équilibre thermodynamique, les vitesses atomiques suivent une distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$\frac{N_v}{N} dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-mv^2}{2k_B T} \right) 4\pi v^2 dv \quad [3.37]$$

où N_v est le nombre de molécules ayant une vitesse comprise entre v et $v + dv$, et N est le nombre total de molécules. Puisque les vitesses de tous les atomes sont connues, on peut facilement construire cette distribution. Celle-ci est montrée à la figure 14.

Un diagnostic similaire pour vérifier l'exactitude algorithmique consiste à comparer la température cinétique, calculée traditionnellement par le biais des vitesses atomiques, et la température configurationnelle, calculée sur la base du gradient du potentiel pour une configuration donnée du système. La démonstration reliant ces deux grandeurs n'est pas triviale, et est faite de différentes manières dans différentes références (185–189). Dans les grandes lignes, et tel que démontré par Butler *et al.* (186), la variation d'entropie intervenant dans la définition de la température thermodynamique à volume constant $\frac{1}{T} = \left| \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N,V}$ est exprimée en terme du Jacobien du vecteur représentant un déplacement dans l'espace des phases quand on passe d'une hypersurface d'énergie E à une autre hypersurface d'énergie $E + \Delta E$. En exprimant ce vecteur en fonction du gradient de l'Hamiltonien par rapport aux positions, la température est liée à la

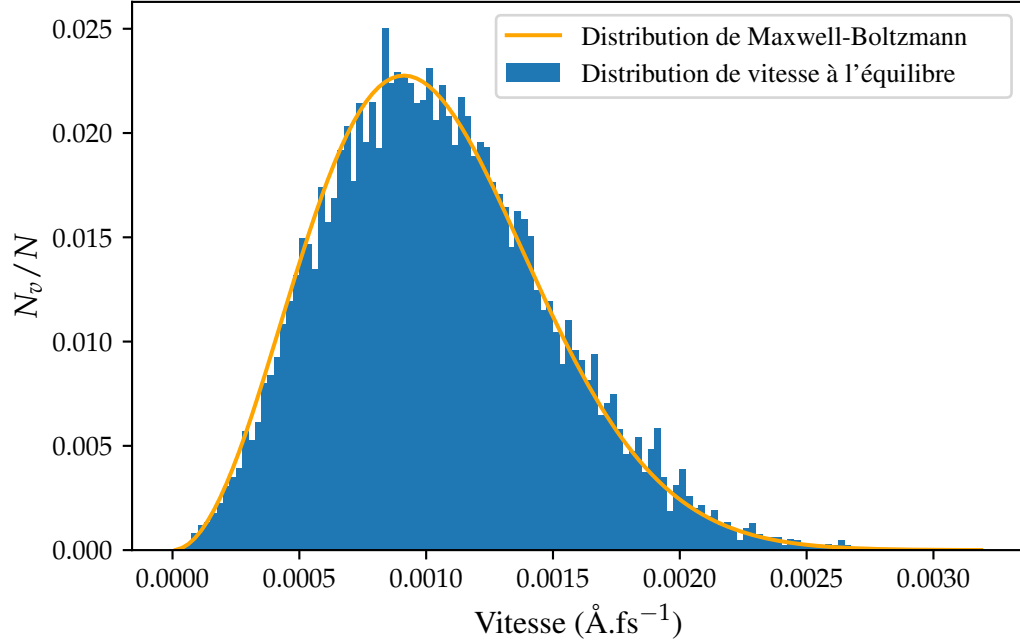


Figure 14 Distribution de vitesse pour une simulation équilibrée à 20 K.

dérivée première du potentiel (la force F) et à sa dérivée seconde, pour obtenir l'expression :

$$k_B T_{\text{config}} = \frac{\sum_i^N F_i^2}{-\sum_i^N \sum_{j \neq i} \nabla_{r_{ij}} \cdot \mathbf{F}_{ij}} \quad [3.38]$$

Ces deux mesures de la température sont présentées à la figure 15.

L'accord entre les températures cinétique et configurationnelle, entre la distribution de vitesse à l'équilibre obtenue par simulation et la distribution de Maxwell-Boltzmann, et le fait que les fluctuations de l'énergie totale soient du même ordre de grandeur que ce qui est typiquement rapporté dans la littérature, indiquent que les simulations semblent se dérouler correctement, et qu'aucune erreur de programmation détectable ne vient invalider les trajectoires produites avec ce code. Les résultats découlants de l'analyse de ces trajectoires sont présentés et discutés à la section suivante.

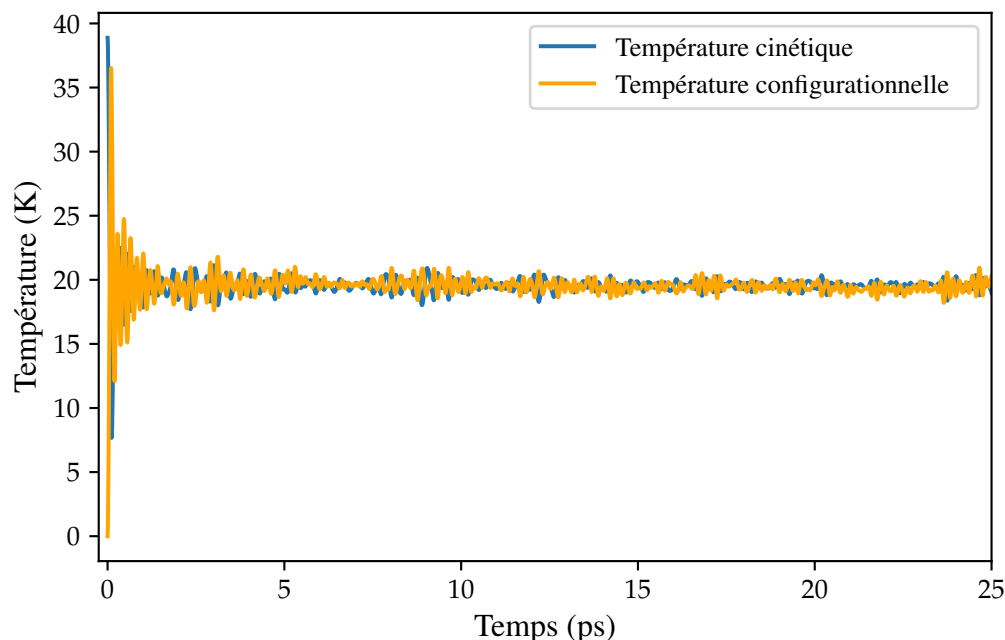


Figure 15 Températures cinétique et configurationnelle pour une simulation équilibrée à 20 K.

3.5 Résultats

Pour étudier expérimentalement les effets de matrice ou les effets isotopiques, on peut changer de gaz rares ou changer d'isotopomères. Cependant, les paramètres sur lesquels on peut avoir un contrôle sont forcément sujets à des contraintes expérimentales. Par exemple, il n'existe pas d'isotope stable de l'oxygène plus léger que ^{16}O ou plus lourd que ^{18}O , et on ne peut pas changer seulement la taille de la cavité du milieu de confinement sans changer à la fois la masse des atomes constituant la matrice. Lors d'étude par simulation au contraire, ce genre de paramètres peut être modifié de manière indépendante, systématique et contrôlée.

Cette section présente les résultats obtenus par l'analyse des trajectoires produites par dynamique moléculaire classique. Ces résultats sont divisés en trois parties : les caractéristiques générales du potentiel de confinement, les effets de matrice et les effets isotopiques. Pour simplifier la discussion, les caractéristiques générales du potentiel sont présentées pour $\text{H}_2^{16}\text{O}@\text{Ar}$ seulement, et ce système servira de référence pour discuter des effets de matrice et des effets isotopiques.

3.5.1 Caractéristiques générales du potentiel de confinement

Trajectoire dans l'espace des phases

L'idée que la matrice puisse être décrite comme un bain avec lequel la molécule d'eau peut échanger de l'énergie a déjà été mentionnée plus haut. Cette manière générale de décortiquer un système en un sous-système d'intérêt et un bain est d'ailleurs très générale en chimie-physique, et forme la base de l'équation de Langevin à partir de laquelle l'équation 3.21 est dérivée (162). En plus d'être caractérisé par une telle fonction d'autocorrélation, l'oscillateur harmonique possède aussi une signature particulière dans l'espace des phases. En effet, pour un système isolé, l'énergie cinétique et potentielle se convertissent l'une dans l'autre de telle sorte que l'énergie totale est conservée. Dans l'espace des phases, cela se traduit par une trajectoire circulaire close, en forme d'ellipse pour l'oscillateur harmonique isolé (162). Pour l'oscillateur harmonique en contact avec un bain, l'énergie totale de l'oscillateur peut fluctuer, de telle sorte que les points dans l'espace des phases ne sont plus contraints de rester sur le rayon d'une ellipse, mais peuvent occuper des positions intermédiaires, qui, en moyenne forment une ellipse.

Une coupe dans l'espace des phases, appelée section de Poincaré, correspondant à la position et au moment du centre de masse de la molécule d'eau selon l'axe des x , est montrée à la figure 16. La section de

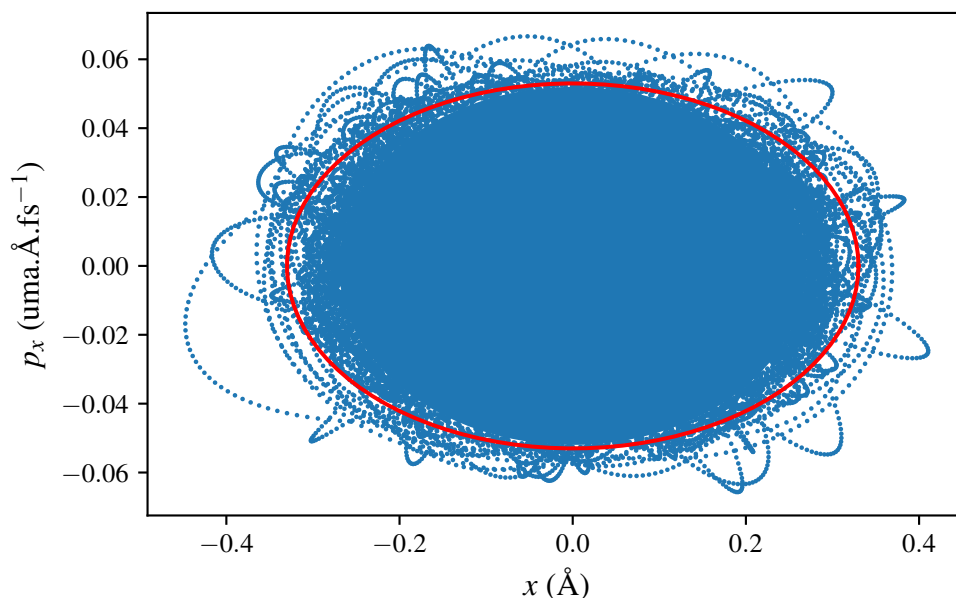


Figure 16 Section de Poincaré dans le sous-espace correspondant à l'axe x du référentiel du laboratoire (points bleus). La trajectoire rouge contient 99% des points.

Poincaré obtenue est similaire à celle obtenue quand l'équation de Langevin est résolue pour un oscillateur harmonique en contact avec un bain (162). Autrement dit, le centre de masse de la molécule d'eau confinée

a la même signature dynamique que ce système modèle. Des sections de Poincaré similaires sont obtenues quand les axes y et z sont considérés, ce qui montre que le centre de masse de la molécule d'eau se comporte comme un oscillateur harmonique isotrope.

La trajectoire rouge délimite la portion de l'espace des phases contenant 99% des points. Cette trajectoire hypothétique correspondrait à un oscillateur harmonique à énergie constante. On peut se servir de cette trajectoire pour calculer la constante de rappel k de l'oscillateur. En effet, les axes de l'ellipse sont reliés à la masse m et la fréquence ω de l'oscillateur par les relations (162) :

$$x = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \quad p_x = \sqrt{2mE} \quad [3.39]$$

où E est l'énergie totale de l'oscillateur harmonique isolé. On peut alors estimer k en prenant le ratio des axes de l'ellipse au carré divisé par la masse :

$$k = m\omega^2 = \frac{1}{m} \frac{p_x^2}{x^2} \quad [3.40]$$

On trouve $k \approx 2,3 \text{ J.m}^{-2}$ pour l'ellipse rouge. Cette valeur sera mise en perspective plus loin dans le texte quand d'autres méthodes d'évaluation seront présentées.

Distribution angulaire du centre de masse et de l'orientation

Le fait que les sections de Poincaré soient les mêmes dans les trois directions de l'espace suggère que le mouvement du centre de masse est isotrope. Une telle suggestion est confirmée à la figure 17, montrant la distribution des angles θ et ϕ décrivant la position angulaire du centre de masse dans la cavité (panneau de gauche).

Tout comme la position du centre de masse, l'orientation de la molécule est caractérisée par les valeurs de l'angle polaire (θ) et azimutal (ϕ) d'un vecteur dans son référentiel. L'axe de symétrie de la molécule, correspondant à l'axe b , est choisi comme vecteur de référence car l'anisotropie de la molécule d'eau est minimale par rapport à cet axe là. La distribution de l'orientation de ce vecteur est montrée à la figure 17 (panneau de droite).

Les deux distributions angulaires calculées à partir des trajectoires sont comparées à une distribution isotrope des angles θ et ϕ (figure 17, panneau central) et se comparent assez bien à celle-ci. Notons que pour générer une distribution de point isotrope sur une sphère, l'algorithme de *Wolfram MathWorld* à été utilisé, dans lequel deux nombres u et v sont choisis aléatoirement entre 0 et 1, puis les angles θ et ϕ sont

calculés selon (190) :

$$\phi = 2\pi u \quad \theta = \arccos(2v - 1) \quad [3.41]$$

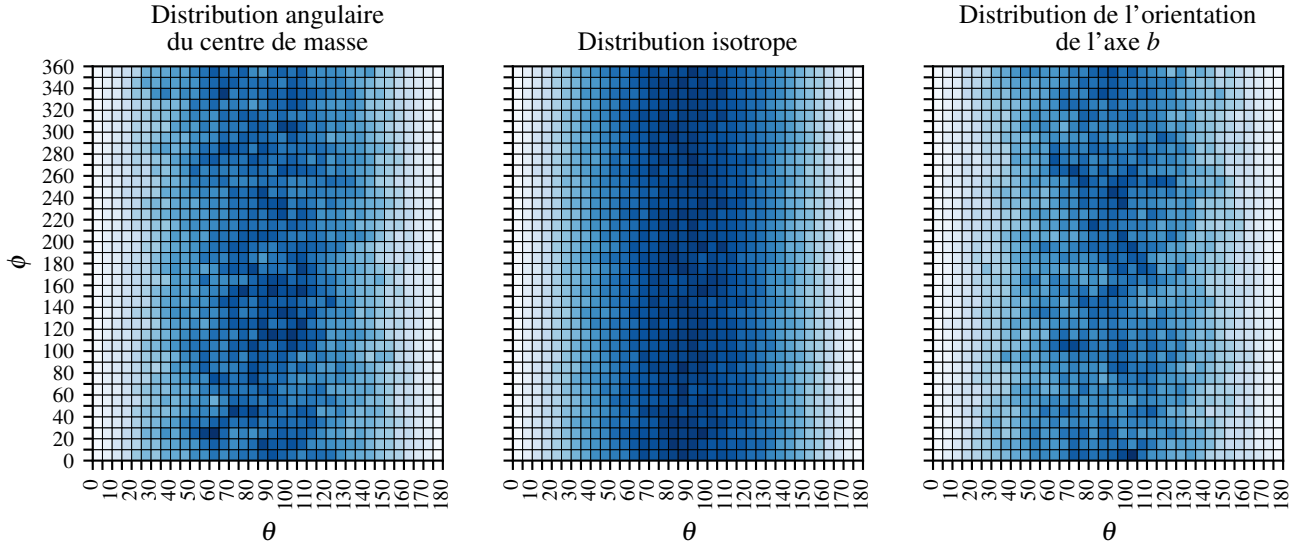


Figure 17 Comparaison entre la distribution angulaire de la position du centre de masse (gauche), l'orientation de l'axe b (droite) et une distribution isotrope des angles θ et ϕ (centre).

Distribution du produit scalaire d'orientation

En examinant les distributions angulaires de position et d'orientation de la molécule d'eau, il apparaît que celles-ci se rapprochent d'une distribution isotrope, montrant que toutes les orientations et toutes les positions du centre de masse sont équiprobables quand on les considère séparément. Cependant, il est légitime de s'attendre à ce que le couplage RT, de par sa nature, impose des restrictions sur les orientations possibles de la molécule lorsque sa position est fixée, et vice versa.

Pour quantifier cette interaction entre la position et l'orientation, le produit scalaire d'orientation est introduit. Cette observable est simplement le produit scalaire entre le vecteur position \vec{r} du centre de masse de la molécule, et l'axe b du référentiel moléculaire (voir l'incrustation de la figure 18). Ces deux vecteurs sont normalisés, de sorte que le produit scalaire soit restreint aux valeurs comprises entre -1 et $+1$. Une valeur de -1 correspond alors à une orientation antiparallèle des deux vecteurs, signifiant que l'axe b pointe vers le centre de la cavité, alors qu'une valeur de $+1$ correspond à la molécule d'eau pointant vers l'extérieur de la cavité.

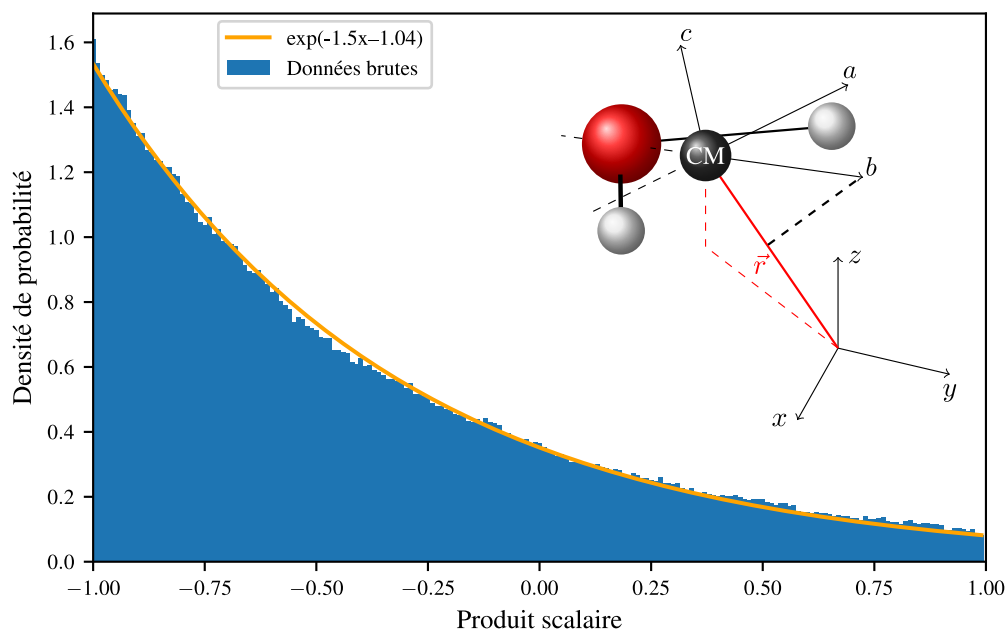


Figure 18 Distribution du produit scalaire d'orientation.

La figure 18 montre la distribution du produit scalaire d'orientation $\vec{r} \cdot \vec{b}$. Cette distribution suit une fonction exponentielle fortement déplacée vers -1 , montrant la tendance de la molécule d'eau à s'orienter pour faire face au centre de la cavité. Le couplage entre l'orientation et la position est intuitivement illustré par cette observable.

Fonction de distribution radiale du centre de masse

La distribution angulaire de la position du centre de masse (figure 17) montre que toutes les positions angulaires sont équiprobables quand l'orientation de la molécule n'est pas considérée. On peut alors s'intéresser à la fonction de distribution radiale de la position radiale du centre de masse, c'est-à-dire la distribution de sa distance par rapport au centre de la cavité, sans se soucier de la direction particulière choisie. Cette fonction est égale à la probabilité de trouver le centre de masse dans l'intervalle r et $r + dr$, normalisée par rapport au volume de la couche sphérique $4\pi r^2 dr$ correspondant à cet intervalle (voir l'incrustation de la figure 19) (191).

Cette fonction de distribution radiale est montrée à la figure 19 pour différents intervalles du produit scalaire d'orientation. Cela permet de mettre en évidence que la distance la plus probable change selon l'orientation considérée. En effet, lorsque toutes les orientations sont prises en compte ($+1 \geq \vec{b} \cdot \vec{r} \geq -1$), la position la plus probable du centre de masse se trouve près du centre de la cavité. Quand les orientations possibles sont restreintes cependant, c'est-à-dire quand on considère seulement les cas où la molécule

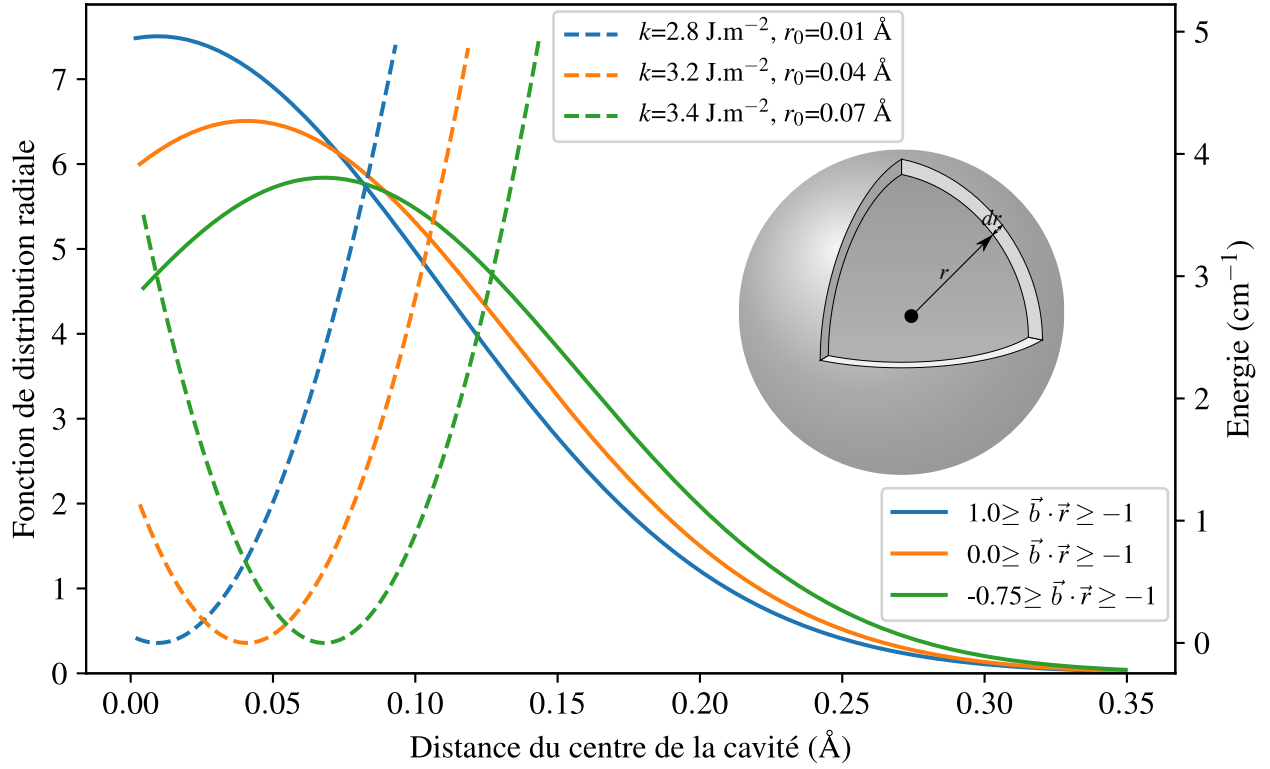


Figure 19 Fonction de distribution radiale de la position du centre de masse (lignes continues) et potentiel de force moyenne (lignes discontinues).

d'eau tend à s'orienter vers le centre de la cavité, alors la position la plus probable du centre de masse se décale vers l'extérieur de la cavité. Ce décalage est inversement proportionnel à la limite supérieure du produit scalaire, comme le montre la figure 20. Dans la limite où l'axe b est parfaitement aligné vers le centre de la cavité, on trouve un décalage r_0 de 0,076 Å.

Sur la figure 19 se trouve aussi le potentiel de force moyenne, défini comme l'opposé du logarithme naturel de la fonction de distribution radiale, multiplié par $k_B T$ (100). Ce potentiel statistique correspond à l'énergie associée à un degré de liberté, ici la distance entre le centre de masse et le centre de la cavité, quand tous les autres degrés de liberté sont moyennés sur leurs valeurs possibles. La fonction de distribution radiale suit en fait une distribution gaussienne, résultant en un potentiel de force moyenne harmonique, quand le logarithme naturel agit sur cette distribution. Les paramètres de ce potentiel, k et r_0 , correspondant à la constante de rappel et à la position d'équilibre respectivement, sont indiqués dans la légende de la figure 19. On retrouve une constante de rappel proche de $2,6 \text{ J.m}^{-2}$, quand toutes les orientations sont considérées, comme lors de l'analyse de la trajectoire dans l'espace des phases. Cette valeur augmente quand la contrainte d'orientation est prise en compte, reflétant l'augmentation du potentiel de confinement quand le couplage RT est considéré.

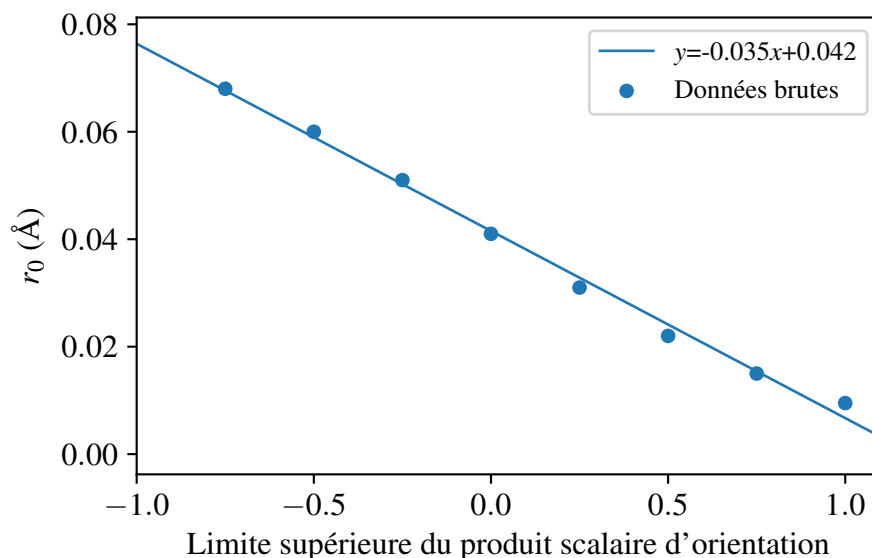


Figure 20 Maximum de probabilité pour la position du centre de masse en fonction de la limite supérieure du produit scalaire d'orientation.

Spectres vibrationnels

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de calculer des spectres vibrationnels à partir des trajectoires générées en dynamique moléculaire pour n'importe quel degré de liberté du système, incluant le centre de masse de la molécule d'eau. Pour cela, l'évaluation de la fonction d'autocorrélation de vitesse est nécessaire, et celle-ci est calculée en moyennant sur les origines temporelles et les molécules identiques dans le système (équation 3.20). Des trajectoires plus longues avec un plus grand nombre de molécules identiques sont donc des données brutes d'une meilleure qualité statistique pour le calcul des fonctions d'autocorrélation.

Dans le cas présent, la moyenne sur les origines temporelles ne pose pas de problème car comme nous allons le voir, la durée totale de chaque trajectoire (200 ps) est supérieure de deux ordres de grandeur au temps de corrélation associé au mouvement du centre de masse, ce qui donne un échantillonnage assez grand d'origines temporelles décorrelées. La moyenne sur le nombre de molécules, bien qu'équivalent à la moyenne sur les origines temporelles par l'hypothèse ergodique, pose un problème car une seule molécule d'eau est présente par trajectoire, et même avec dix trajectoires associées aux dix configurations initiales différentes, le nombre de molécules d'eau disponibles pour moyennner la fonction d'autocorrélation reste très faible. Pour compenser ce nombre très limité de molécules, il faudrait des trajectoires d'une durée de trois à cinq ordres de grandeur supérieurs à 200 ps, ce qui donne des temps de calculs impraticables.

Pour évaluer la dépendance de la fonction d'autocorrélation au nombre limité de molécules disponibles,

la procédure suivante a été utilisée. Tout d'abord, la fonction d'autocorrélation de vitesse du centre de masse est calculée avec le maximum de données possibles, c'est-à-dire sur les dix trajectoires et les origines temporelles décorrelées. Ensuite, cette fonction est comparée à celle obtenue pour le modèle de l'oscillateur harmonique amorti en ajustant l'équation 3.21 sur les données brutes de simulation. Le résultat est présenté à la figure 21.

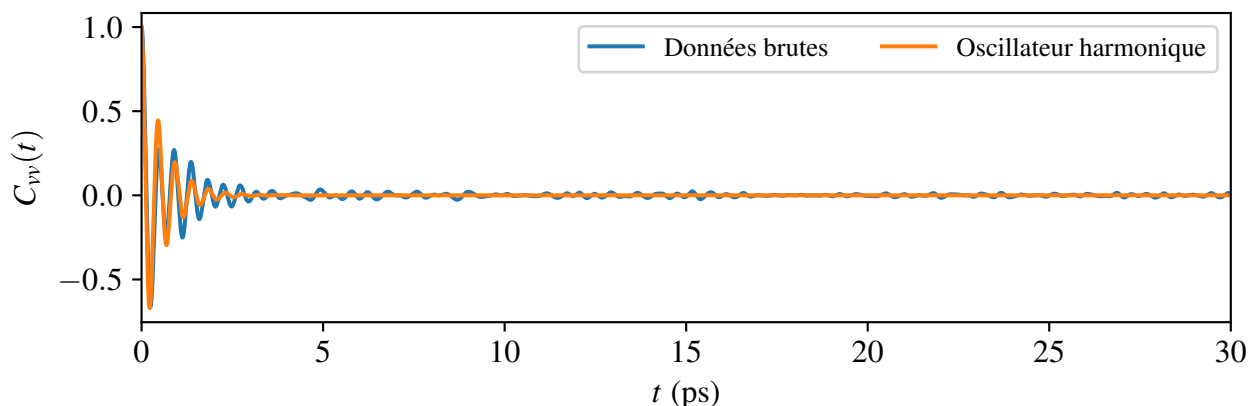


Figure 21 Fonction d'autocorrélation de vitesse pour le centre de masse de la molécule d'eau, comparée au modèle de l'oscillateur harmonique amorti.

Cette figure nous apprend qu'après environ 4 ps, toutes les fluctuations sont amorties pour le modèle de l'oscillateur harmonique ayant la même masse que la molécule d'eau, alors qu'elles persistent pour les données brutes. Ces fluctuations sont assez faibles et ressemblent à du bruit. Pour s'assurer qu'elles proviennent d'un effet de taille finie de l'échantillonnage, la fonction d'autocorrélation est recalculée en prenant en compte une seule trajectoire, cinq trajectoires, et les dix trajectoires. Les fluctuations après 4 ps, ainsi que leurs distributions, sont présentées à la figure 22. Le fait que l'amplitude de ces fluctuations tende vers zéro quand le nombre de trajectoires considérées augmente montre que celles-ci ont une origine statistique due à la taille finie de l'échantillonnage.

La figure 23 montre les transformées de Fourier des fonctions d'autocorrélation de la figure 21, et le spectre obtenu si les fluctuations après 4 ps sont supprimées. Les caractéristiques principales du spectre obtenu à partir des données brutes sont bien conservées quand les fluctuations sont mises à zéro, alors que le bruit est supprimé. Cela constitue une autre observation soutenant l'hypothèse que les fluctuations dans la fonction d'autocorrélation proviennent de la taille limitée de l'échantillon et non de phénomènes ayant une importance physique. Les spectres présentés dans le reste de ce chapitre seront donc systématiquement traités de cette manière.

Le spectre contient deux caractéristiques principales : un pic relativement intense et étroit à 73 cm^{-1} , et un pic plus large et moins intense vers 48 cm^{-1} . Ces deux pics sont bien reproduits par des fonctions

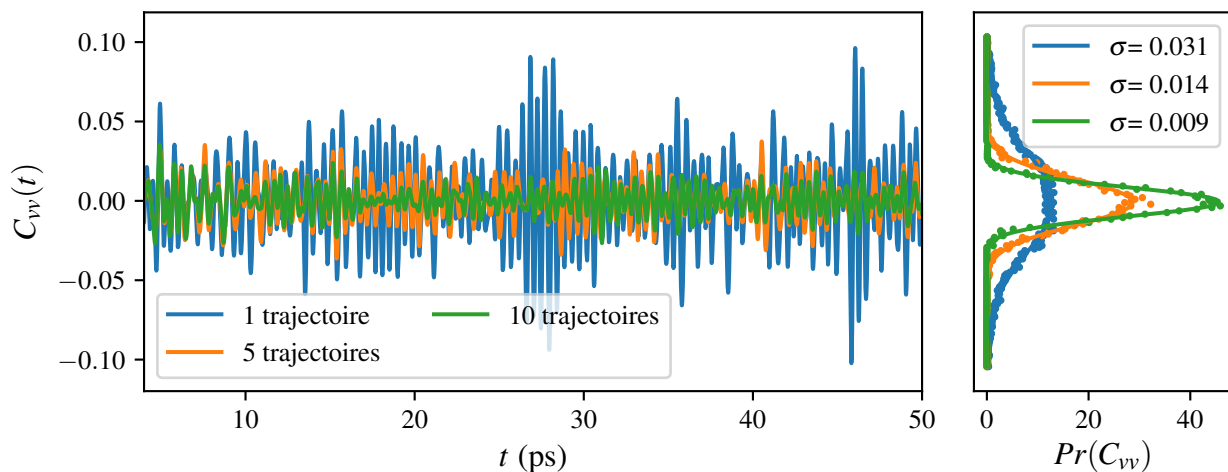


Figure 22 Fluctuations de la fonction d'autocorrélation de vitesse du centre de masse après 4 ps (gauche) et distributions de ces fluctuations, avec ajustement gaussien (droite).

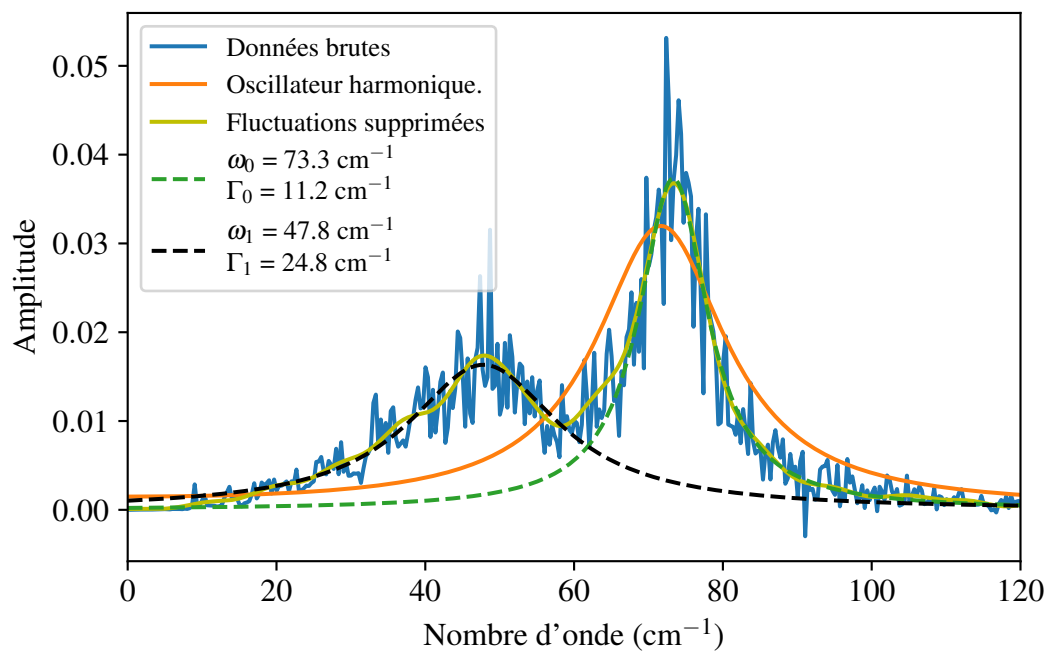


Figure 23 Spectres vibrationnels obtenus par transformée de Fourier des fonctions d'autocorrélation de vitesse du centre de masse et ajustements lorentziens.

lorentziennes (équation 3.22), indiquées par les lignes discontinues, à partir desquelles les paramètres ω et Γ sont obtenus.

Puisque le spectre vibrationnel montré ici correspond au mouvement du centre de masse, il est bon de rappeler qu'expérimentalement, le mode d'oscillateur local (mode LO) se trouve à 67 cm^{-1} pour p-H₂¹⁶O et 72 cm^{-1} pour o-H₂¹⁶O, en bon accord avec le pic à plus haute fréquence de la figure 23. L'attribution de ce pic au mode d'oscillateur local est d'ailleurs soutenue par l'observation que pour le modèle de l'oscillateur harmonique, on trouve un pic très proche, bien que plus large et moins intense, du pic à 73 cm^{-1} . Le pic à 48 cm^{-1} est momentanément attribué à une bande de résonance avec les phonons de la matrice (192), car, comme nous allons le voir par la suite, la densité d'états vibrationnels de la matrice est élevée dans cette région. Cette attribution sera discutée plus en détails lorsque les effets isotopiques seront considérés.

Dans cette sous-section, les observables décrivant les caractéristiques principales du potentiel de confinement ont été présentées. Ces observables vont servir de base à la discussion des effets de matrice et des effets isotopiques présentés aux deux sous-sections suivantes. Rappelons que les caractéristiques principales du potentiel sont :

- une distribution angulaire isotrope du centre de masse (figure 17),
- un mouvement radial harmonique du centre de masse (figures 16 et 19) possiblement couplé aux phonons de la matrice (figure 23),
- une forte tendance de la molécule d'eau à aligner son axe de symétrie vers le centre de la cavité (figure 18) menant à un décalage de la position d'équilibre du centre de masse par rapport au centre de la cavité (figures 19 et 20).

Dans les sous-sections qui suivent, nous allons voir comment ces caractéristiques changent avec la matrice et la distribution de masse de la molécule d'eau.

3.5.2 Effets de matrice

Les effets de matrice sont étudiés en changeant la taille de la cavité et la température du bain de phonon. L'effet de la taille de la cavité est étudié en variant la valeur de σ dans le potentiel de Lennard-Jones (Eq. 3.1). Cette variable est variée de $3,2$ à $3,5\text{ Å}$ par incrément de $0,1\text{ Å}$, pour une température fixée à 20 K . la variable σ est reliée à la distance d'équilibre d_0 entre deux atomes de gaz rare selon la relation $d_0 = 2^{1/6}\sigma$. En modifiant sa valeur numérique, la cavité dans laquelle la molécule d'eau est piégée se retrouve agrandie ou rapetissée. Le paramètre σ est changé plutôt que le paramètre de maille du cristal à cause de la dépendance en température de ce dernier. La température du bain de phonon quant à elle est balayée de 10 à 40 K par incrément de 10 K , à $\sigma = 3,345\text{ Å}$.

Tel qu'expliqué au début de la sous-section précédente, les effets de matrice sont présentés pour H_2^{16}O seulement. Les observables présentées sont les suivantes :

- k et r_0 : la courbure du potentiel et la distance d'équilibre entre le centre de masse et le centre de la cavité dans la limite où l'axe \vec{b} est parfaitement aligné vers le centre de la cavité (figure 19),
- a et b : les paramètres de l'ajustement de la fonction exponentielle $y = \exp(-ax - b)$ sur la distribution des produits scalaires d'orientation (figure 18),
- les fréquences ω et largeurs à mi-hauteur Γ des deux caractéristiques du spectre vibrationnel, où l'indice 0 réfère au pic à haute fréquence et l'indice 1 réfère au pic à basse fréquence (figure 23).

Les résultats présentant l'influence de la température et de la taille du site de confinement sur ces observables sont montrés aux tableaux 12 et 13 respectivement. Les spectres vibrationnels, ainsi que les ajustements lorentziens sont montrés aux figures 24 et 25.

Tableau 12 Effet de la température sur le potentiel de force moyenne, la distribution du produit scalaire d'orientation, et le spectre vibrationnel.

T (K)	r_0 (Å)	k (J.m ⁻²)	a	b	ω_0 (cm ⁻¹)	Γ_0 (cm ⁻¹)	ω_1 (cm ⁻¹)	Γ_1 (cm ⁻¹)
10	0,075	3,59	2,6	1,70	75,0	6,8	50,2	40,8
20	0,076	3,61	1,5	1,04	73,3	11,2	47,8	24,8
30	0,063	3,11	1,1	0,90	70,5	15,5	48,3	21,5
40	0,069	3,02	1,0	0,87	66,9	20,9	47,0	20,4

On voit au tableau 12 que les deux signatures principales du confinement, c'est à dire la tendance à s'orienter vers le centre de la cavité et le décalage du potentiel harmonique, sont exacerbées quand la température diminue. En effet, une valeur plus élevée pour le paramètre a correspond à une distribution du produit scalaire d'orientation plus fortement déplacée vers -1. La valeur de k est également plus élevée à plus basse température, reflétant un milieu de confinement plus rigide.

L'augmentation de la température est globalement accompagnée par une diminution de la distance d'équilibre r_0 entre le centre de masse et le centre de la cavité. Cela s'explique en considérant le fait que le confinement angulaire, c'est-à-dire la tendance de la molécule d'eau à s'orienter vers le centre de la cavité, est moindre à haute température, de telle sorte que la position du centre de masse se rapproche de sa position d'équilibre en l'absence de couplage RT (le centre de la cavité).

La fréquence associée au mode LO diminue quand la température augmente, en accord avec un assouplissement du milieu de confinement. L'augmentation du paramètre de maille avec la température joue un rôle majeur dans cette diminution, comme nous allons le voir lorsque les résultats du tableau 13 seront discutés. La constante de force du potentiel harmonique, calculée à partir de la fréquence du mode LO, est systématiquement supérieure à celle calculée par la fonction de distribution radiale du centre de

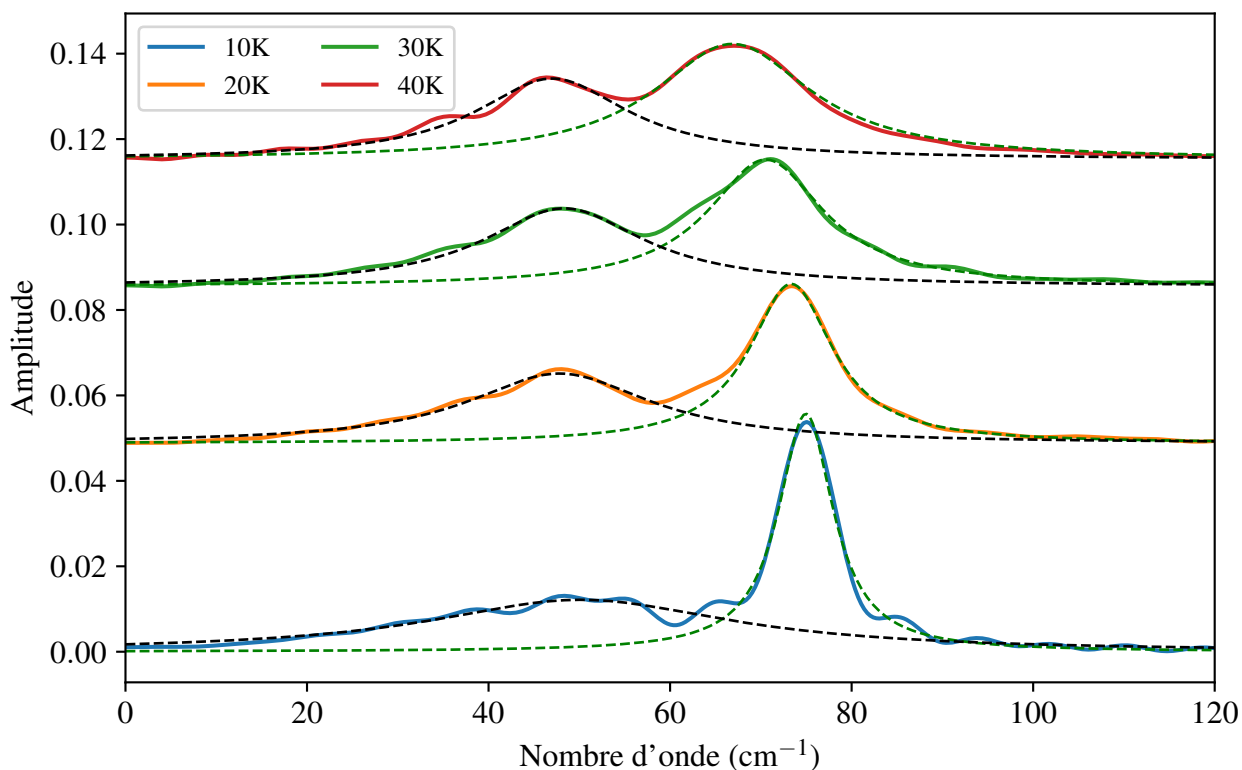


Figure 24 Spectres vibrationnels en fonction de la température (lignes continues) et ajustements lorentziens (lignes discontinues).

masse, mais suit la même tendance. En plus du déplacement vers les basses fréquences, les collisions plus fréquentes de la molécule d'eau avec les atomes de la cavité amène le pic associé au mode LO à s'élargir. Le pic associé à la résonance avec les phonons change très peu avec la température.

Tableau 13 Effet de la taille de la cavité sur le potentiel de force moyenne, la distribution du produit scalaire d'orientation, et le spectre vibrationnel.

σ (Å)	r_0 (Å)	k (J.m ⁻²)	a	b	ω_0 (cm ⁻¹)	Γ_0 (cm ⁻¹)	ω_1 (cm ⁻¹)	Γ_1 (cm ⁻¹)
3,2	0,091	5,28	2,7	1,72	96,6	14,6	44,9	47,1
3,3	0,083	4,02	1,9	1,26	79,9	11,6	47,9	30,7
3,4	0,058	2,55	1,3	0,95	65,5	11,9	47,8	22,4
3,5	0,053	1,80	0,7	0,70	42,2	10,5	/	/

Globalement, les effets observés quand la taille de la cavité augmente, résumés au tableau 13, sont les mêmes que ceux associés à une augmentation de la température, à cause de la dilatation thermique du réseau cristallin. La fréquence du mode LO, la constante de force, la distance d'équilibre et la tendance à s'orienter vers le centre de la cavité sont moins importantes quand la taille de la cavité augmente. Les variations associées à ces effets ont des amplitudes plus importantes que dans le cas d'une augmentation

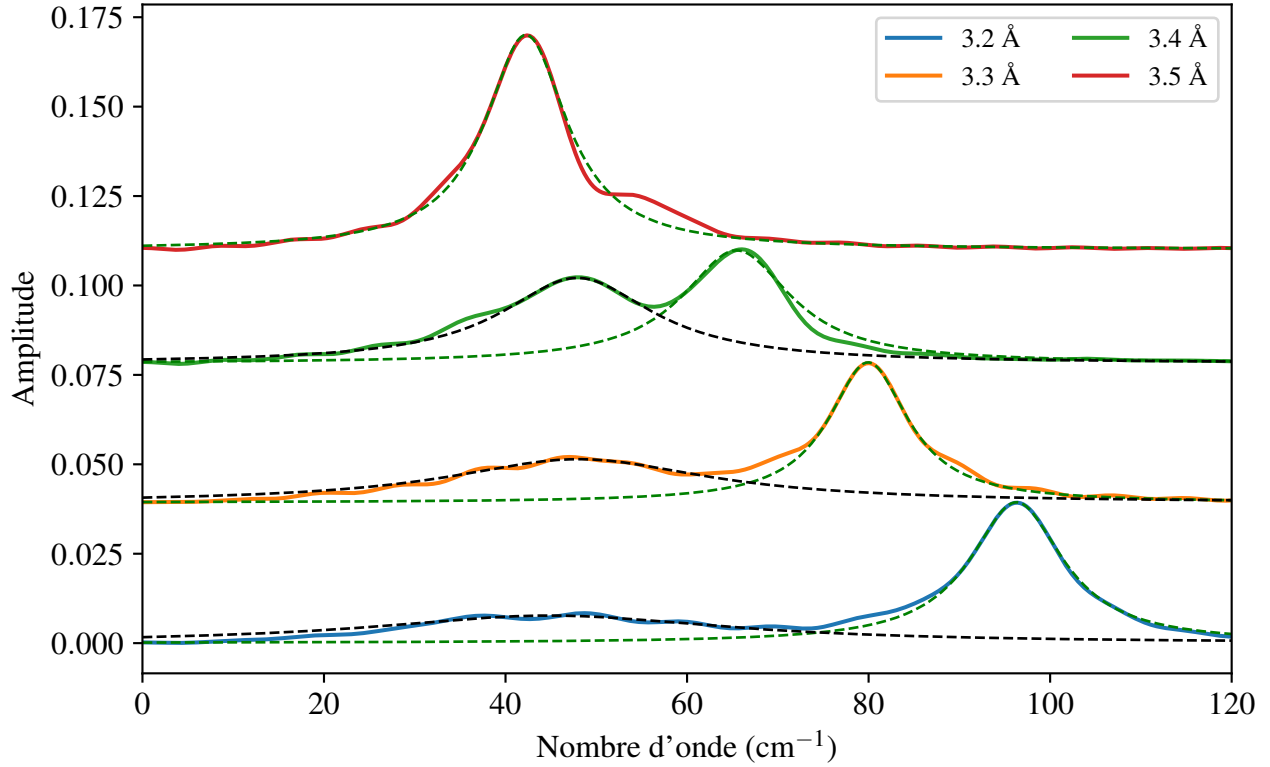


Figure 25 Spectres vibrationnels pour différentes valeurs du paramètre σ (lignes continues) et ajustements lorentziens (lignes discontinues).

de la température à cause de l'intervalle de taille de site de confinement exploré. En effet, avec la gamme de température utilisée, le paramètre de maille moyen observé va de 5,19 Å à 10 K à 5,25 Å quand $T = 40$ K, alors que le paramètre de maille varie de 5,08 Å pour $\sigma = 3,2$ Å à 5,56 Å pour $\sigma = 3,5$ Å.

Une différence notable entre l'augmentation de la température et l'augmentation du paramètre σ est observée sur le pic associé à la bande de résonance avec les phonons. En effet, celui-ci est très peu intense à $\sigma = 3,2$ Å, mais gagne en intensité quand la valeur de σ augmente. La diminution en fréquence du pic associé au mode LO lors de l'augmentation du paramètre σ rend floue la distinction entre les deux caractéristiques du spectre à $\sigma = 3,5$ Å. Le pic observé à cette valeur est néanmoins attribué au mode LO car la fonction d'autocorrélation de vitesse utilisée pour générer le spectre vibrationnel est très similaire à celle obtenue pour l'oscillateur harmonique amorti (figure 26). Cela semble suggérer que lorsque la cavité atteint une certaine taille, le couplage RT est sensiblement diminué et le mouvement du centre de masse est dominé par la composante translationnelle harmonique seulement.

Dans l'ensemble, les tendances observées pour les effets de matrice ne sont pas surprenantes : la force de confinement diminue quand la taille du site de confinement augmente, que ce soit par la dilatation thermique du réseau ou en augmentant directement la distance d'équilibre entre les atomes de la matrice.

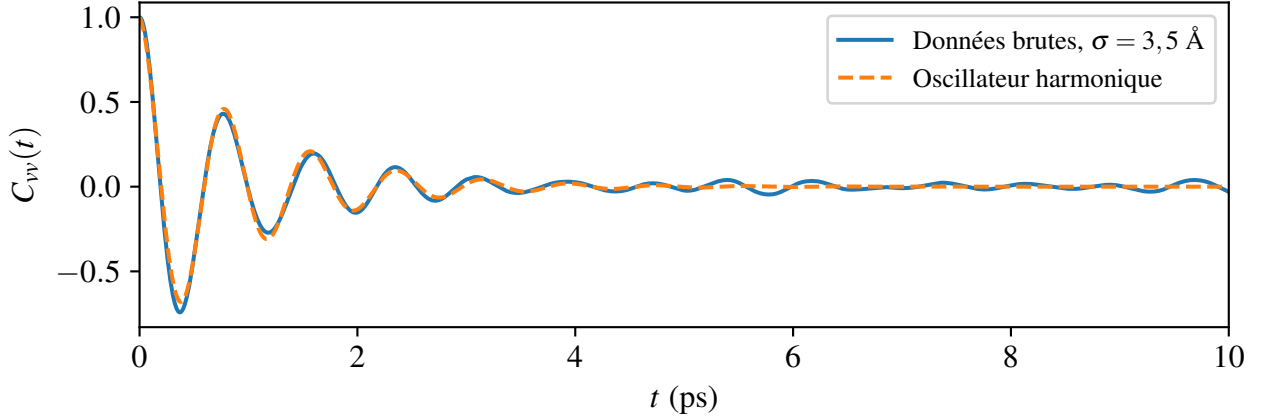


Figure 26 Fonction d'autocorrélation de vitesse pour le centre de masse de la molécule d'eau pour $\sigma = 3,5$ Å.

En associant Γ_0 au couplage existant entre le centre de masse de la molécule d'eau et la matrice, on constate que celui-ci augmente avec la température et montre une dépendance assez faible sur la taille de la cavité, avec une tendance à la diminution quand celle-ci augmente.

Les tendances observées quand le milieu de confinement est modifié pouvaient être anticipées. Nous allons voir que le même genre de tendance est obtenu lorsque la distribution de masse de la molécule d'eau est modifiée. Ces effets de la composition isotopiques sont présentés à la sous-section suivante.

3.5.3 Effets isotopiques

Les effets isotopiques sont étudiés à l'aide de six distributions de masse, réparties en trois groupes de deux molécules. Ces trois groupes représentent trois masses totales différentes, représentant l'eau "normale" ($m_1 = 18$ u.m.a.), l'eau lourde ($m_2 = 20$ u.m.a) et une molécule d'eau ayant la même masse qu'un atome d'argon ($m_3 = 40$ u.m.a.). Pour chaque masse totale, deux distributions de masses sont utilisées pour modifier la position du centre de masse. Chaque molécule est identifiée par sa masse totale et sa distribution de masse avec la notation $m_i d_j$, où $i = 1, 2, 3$ et $j = 1, 2$. Les molécules ayant un centre de masse localisé relativement proche de l'atome d'oxygène sont identifiées par d_2 , tandis que celle avec un centre de masse relativement plus éloigné de l'atome d'oxygène sont identifiées par d_1 . Le tableau 14 résume cette nomenclature.

Il est important de souligner ici que toutes les molécules d'eau partagent le même potentiel d'interaction avec les atomes de la matrice. Toutes différences dans les propriétés dynamiques de ces isotopomères pourront alors être attribuées à la composition isotopique. Les observables présentées sont les mêmes que celles étudiées pour les effets de matrice : la distribution du produit scalaire d'orientation, la fonction de distribution radiale du centre de masse dans la limite où l'axe b et le vecteur position du centre de

Tableau 14 Isotopomères étudiés par dynamique moléculaire classique.

	d ₁	d ₂
m ₁ = 18 a.m.u.	⁶ H ₂ O	H ₂ ¹⁶ O
m ₂ = 20 a.m.u.	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
m ₃ = 40 a.m.u.	⁴ H ₂ ³² O	D ₂ ³⁶ O

masse sont alignés, et les spectres vibrationnels. Ces observables sont présentées aux figures 27, 28 et 29 respectivement.

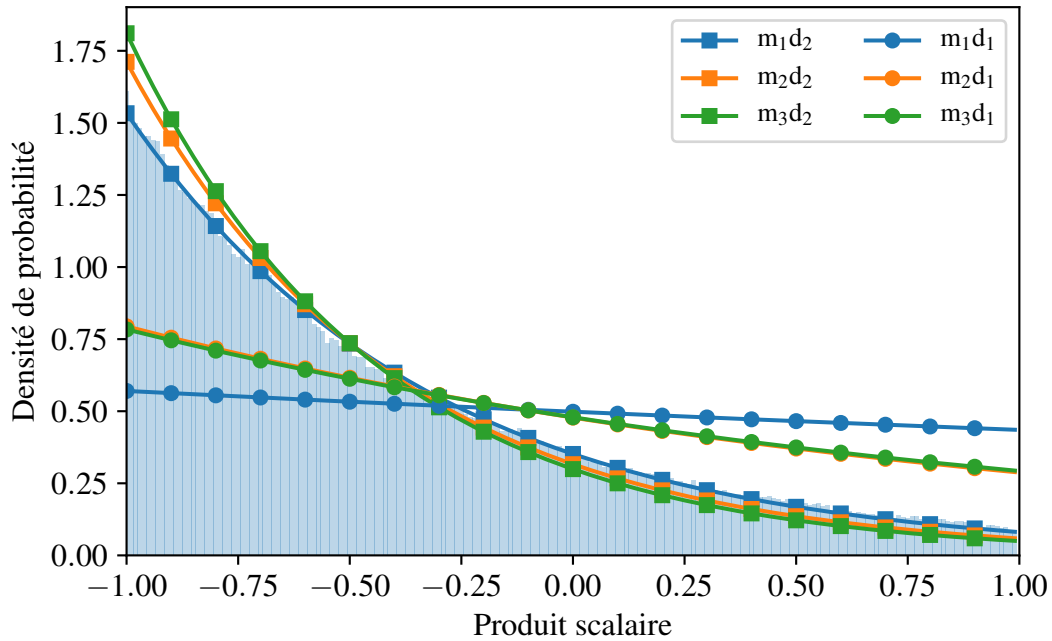


Figure 27 Distribution du produit scalaire d'orientation pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau. Les données brutes pour m₁d₂ sont représentées par les barres bleues.

La figure 27 montre clairement deux groupes de courbes, correspondants aux deux types de distribution de masse d₁ et d₂. Les molécules ayant un centre de masse plus proche de l'atome d'oxygène (groupe d₂) ont fortement tendance à aligner leur axe de symétrie vers le centre de la cavité, alors que pour les molécules avec un centre de masse relativement plus éloigné de l'atome d'oxygène (groupe d₁), cette tendance est beaucoup plus modérée. Notons que pour m₁d₁, toutes les orientations sont quasiment équiprobables. La masse totale de la molécule joue un rôle très modeste sur la distribution du produit scalaire d'orientation.

Cette nette distinction entre les groupes d₁ et d₂ se retrouve à la figure 28 montrant la fonction de distribution radiale de la position du centre de masse. La distance la plus probable entre le centre de la cavité et le centre de masse est nulle, ou presque, pour les molécules du groupe d₁, alors que l'on retrouve

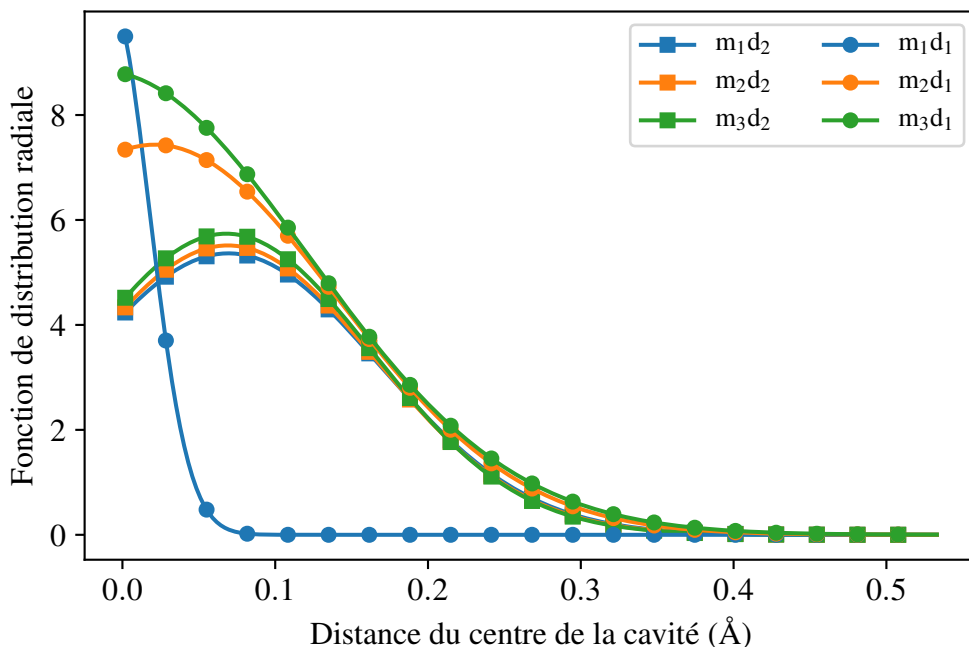


Figure 28 Fonction de distribution radiale de la position du centre de masse pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau.

des distances entre 0,07 et 0,08 Å pour les molécules du groupe d_2 . Pour m_1d_1 , molécule pour laquelle toutes les orientations sont quasiment équiprobables, la distribution de position du centre de masse est bien plus étroite que pour les autres isotopomères.

La prise en considération simultanée des figures 27 et 28 montre clairement la relation qu'il existe entre la force du confinement angulaire et la position du centre de masse : plus la tendance à s'aligner vers le centre de la cavité est forte, plus le décalage du centre de masse par rapport au centre de la cavité est important. Cette interaction entre l'orientation de la molécule d'eau et la position de son centre de masse est l'essence même du couplage RT.

Nous allons voir au chapitre suivant que le modèle quantique du rotateur confiné couple les mouvements de rotation et de translation par un terme d'énergie potentielle proportionnel au produit scalaire entre la position du centre de masse et le vecteur \vec{dci} . Ce vecteur \vec{dci} se trouve sur l'axe de symétrie de la molécule d'eau, l'axe b , et relie le centre de masse (CM) au *centre d'interaction* (CI) introduit dans le modèle, point autour duquel la barrière à la rotation est minimisée. La différence de position entre les points CI et CM est ce qui introduit le couplage RT. Comme nous allons le voir au chapitre suivant, dans ce modèle, on considère que la position de CI est indépendante de la composition isotopique de la molécule d'eau. Le vecteur \vec{dci} , et donc la force du couplage RT, sont alors modulés par la position du CM : plus le CM est loin du CI, plus le couplage RT est fort. Cette discussion sera élaborée plus en détail dans le chapitre suivant,

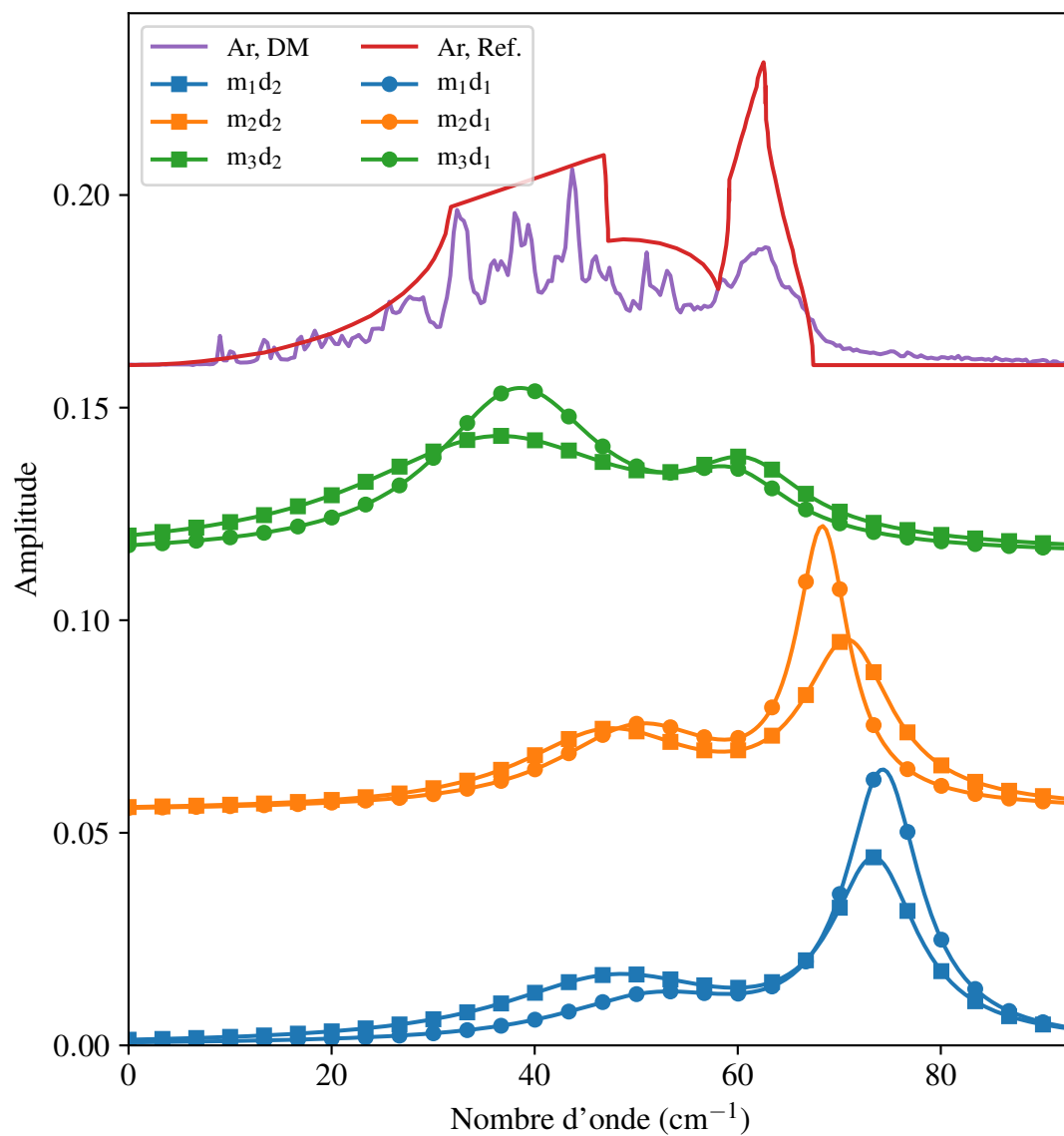


Figure 29 Spectres vibrationnels pour différentes distributions de masse de la molécule d'eau et densité d'états vibrationnels de la matrice calculée par dynamique moléculaire (DM) et par dynamique de réseau (101) .

on l'aborde ici pour montrer que l'on observe aussi ce phénomène dans les simulations par dynamique moléculaire classique. En effet, dans l'hypothèse où la position du CI est indépendante de la distribution de masse, le couplage RT serait alors plus important pour les molécules appartenant au groupe d_2 que pour les molécules du groupe d_1 , comme l'indique les figures 27 et 28.

Les spectres vibrationnels pour les différents isotopomères sont montrés à la figure 29, avec la densité d'état vibrationnel de la matrice d'argon. Le déplacement du pic à haute fréquence suit la tendance attendue pour un oscillateur harmonique : la fréquence diminue quand la masse augmente. Cependant, pour les masses m_1 et m_2 , le déplacement des fréquences n'est pas le même pour les groupes d_1 et d_2 , suggérant que la force du confinement, en plus de la masse de l'oscillateur, est aussi un facteur déterminant la fréquence du mode LO.

Toujours pour ces deux groupes de masses, l'intensité du pic du mode LO diminue considérablement, alors que sa largeur augmente quand on passe de d_1 à d_2 . L'augmentation de la largeur à mi-hauteur pour des isotopomères ayant une distribution de masse favorisant un couplage RT plus grand est aussi observée expérimentalement (130). Cela indique une interaction plus grande entre le mode LO et les phonons de la matrice quand la force du couplage RT est augmentée. Cette diminution d'intensité du pic du mode LO entraîne une augmentation du ratio d'intensités entre le pic à basse fréquence et le pic du mode LO, qui suggère que l'attribution du pic à basse fréquence est cohérente avec une bande de résonance de phonon (192). En effet, lorsque le couplage RT augmente en passant du groupe d_1 à d_2 , le mouvement du centre de masse devient plus fortement couplé aux vibrations du réseau, augmentant ainsi ce ratio. On constate d'ailleurs que ce ratio d'intensités est le plus faible pour m_1d_1 , molécule pour laquelle le couplage RT est le plus faible selon les données des figures 27 et 28.

Concernant les molécules du groupe m_3 , molécules ayant la même masse totale que les atomes de la matrice, les courbes vertes de la figure 29 montrent que celles-ci ont un spectre vibrationnel avec des maxima d'intensité très proches de ceux de la matrice, indiquant un fort couplage de la dynamique de la molécule d'eau à celle de la matrice. Le ratio d'intensités entre les pics de résonance de phonon et du mode LO est maximal dans ce cas là.

L'étude des effets isotopiques montre que ceux-ci jouent un rôle primordial dans la dynamique de la molécule confinée, notamment au niveau de la force du couplage RT. Celle-ci peut être quantifiée à l'aide des données présentées à la figure 27. En effet, nous avons déjà vu que le concept de potentiel de force moyenne permet de quantifier l'aspect énergétique associé à un degré de liberté en particulier. Un potentiel de force moyenne calculé à partir des distributions de la figure 27 quantifie la magnitude du couple (*torque*) induit par le couplage RT. En prenant le logarithme naturel des fonctions exponentielles et en multipliant par kT ($\simeq 10 \text{ cm}^{-1}$ à 15 K), on trouve des droites de pente $15,0 \text{ cm}^{-1}$ pour H_2^{16}O , $16,5 \text{ cm}^{-1}$ pour H_2^{18}O , et $4,9 \text{ cm}^{-1}$ pour D_2^{16}O .

Une estimation de la force du couplage RT peut également être faite à partir des données spectroscopiques et de la théorie des perturbations. Dans le cadre de cette théorie, les niveaux d'énergie perturbés d'un système à deux niveaux sont donnés par

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2 + 4|H_{12}^{(1)}|^2} \quad [3.42]$$

où E_{\pm} sont les niveaux d'énergie des états perturbés (ceux de la molécule d'eau en matrice), $E_1^{(0)}$ et $E_2^{(0)}$ sont les niveaux d'énergie des états non perturbés (ceux de la molécule d'eau en phase gaz), et $|H_{12}^{(1)}|$ est la magnitude de l'élément de matrice de la perturbation qui couple les états 1 et 2.

En prenant l'état rotationnel $|J_{K_a K_c}\rangle = |1_{11}\rangle$ comme l'état 1 et le mode LO comme l'état 2, pour p-H₂¹⁶O, on dispose de données spectroscopiques de qualité pour $E_1^{(0)}$, E_- et E_+ (102, 131). $E_2^{(0)}$ ne peut pas être mesuré puisque ce niveau d'énergie correspond à celui du mode LO non perturbé. Nous verrons au chapitre suivant qu'il peut être calculé, mais pour rester cohérent avec les données expérimentales, sa valeur est estimée en supposant que le niveau 1 est seulement couplé au niveau 2 et vice versa (c'est-à-dire, que le système peut effectivement être traité comme un système à deux niveaux seulement) et que la perturbation ne lève pas la dégénérescence des niveaux. Dans ce cas, la répulsion des niveaux est symétrique et on peut évaluer $E_2^{(0)} = E_+ - (E_1^{(0)} - E_-)$.

Avec l'équation 3.42, on trouve alors une perturbation associée au couplage RT de 12,1 cm⁻¹ pour H₂¹⁶O, 12,7 cm⁻¹ pour H₂¹⁸O, et 5,0 cm⁻¹ pour D₂¹⁶O. Au vue des approximations utilisées, ces valeurs sont en très bon accord qualitatif et quantitatif avec celles évaluées par dynamique moléculaire. Cela confirme que les simulations présentées ici, bien qu'elles soient classiques et que la molécule d'eau soit un rotateur quantique, capturent correctement la physique associée au couplage RT. Nous allons avoir au chapitre suivant que cette différence dans la force de ce couplage pour les différents isotopomères constitue le premier pas pour comprendre la différence dans les cinétiques de conversion des isomères de spin nucléaire sous confinement.

3.6 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'élaboration et l'exploitation d'un code de dynamique moléculaire classique, utilisé pour explorer les effets de confinement sur la dynamique d'une molécule d'eau piégée dans une matrice de gaz rare. Les caractéristiques générales du potentiel de confinement, ainsi que les effets de matrice et les effets isotopiques sur ces caractéristiques ont été présentés.

Les conclusions principales tirées des simulations sont les suivantes :

- la molécule d’eau confinée a tendance à orienter préférentiellement son axe de symétrie vers le centre de la cavité ;
- la force avec laquelle cette orientation préférentielle s’impose dépend des conditions de confinement, comme la taille de la cavité ou la température du bain de phonon, mais aussi d’une caractéristique intrinsèque à la molécule d’eau : sa distribution de masse ;
- l’orientation préférentielle mène à une position d’équilibre du centre de masse qui est décalée du centre de la cavité, l’amplitude de ce décalage étant corrélée à la force avec laquelle l’orientation préférentielle est imposée à la molécule ;
- la distribution de position du centre de masse montre que celui-ci se déplace dans un potentiel harmonique isotrope ;
- le mouvement du centre de masse est plus ou moins fortement couplé aux vibrations de la matrice, selon la force du couplage RT et la masse totale de la molécule d’eau.

Nous allons voir au chapitre suivant que l’approximation harmonique isotrope forme la base du modèle du rotateur confiné, et que l’orientation préférentielle de l’axe de symétrie est une conséquence naturelle du potentiel de confinement couplant position et orientation. L’utilisation de ce modèle pour approximer la molécule d’eau confinée est donc justifiée par les simulations de dynamique moléculaire.

Le dernier point, concernant le couplage translation-phonon et sa dépendance sur la composition isotopique de la molécule, mériterait d’être éclairci. Un certain nombre d’études théoriques sur des problèmes similaires existe dans la littérature. On peut notamment citer les travaux de Diestler sur le calcul des taux de relaxation vibrationnelle de molécules diatomiques piégées dans des matrices de gaz rare, montrant que le mode LO joue un rôle important dans les mécanismes de dissipation de l’énergie vibrationnelle vers la matrice (193–195). Malgré leur similarité au problème d’intérêt ici, ces travaux théoriques se concentrent sur des cas où l’énergie à dissiper est grande par rapport à la fréquence de coupure du bain, permettant l’utilisation d’approximations adiabatiques (196).

Un modèle numérique, basé sur l’équation de Langevin, a été développé par Girardet *et al.* (197) et appliqué au rotateur linéaire (198). Cette étude met en évidence les différents canaux de transfert d’énergie entre les degrés de liberté interne de l’impureté et le bain, et leurs échelles de temps associées. Là aussi, le mode LO apparaît comme le moyen le plus efficace de dissiper l’énergie de l’impureté vers la matrice (199). Ce modèle est limité aux molécules diatomiques faisant des rotations dans un plan, mais la méthodologie générale pourrait être un point de départ intéressant pour étudier plus en détails les aspects de relaxation d’énergie de l’impureté vers la matrice.

Le programme de dynamique moléculaire développé ici pourra être utilisé pour ces futurs travaux concernant les mécanismes de relaxation vers la matrice. À cette fin, le code source complet, permettant

l'utilisation, la modification, et l'extension du programme utilisé dans cette thèse, est librement disponible sur la page [GitHub](#) associée au projet.

CHAPITRE 4 : MODÈLE QUANTIQUE DU ROTATEUR CONFINÉ

Ce chapitre est consacré au modèle du rotateur confiné, qui fut initialement développé pour interpréter les spectres rotationnels et rovibrationnels des molécules confinées en matrice de gaz rares (134). Ce modèle est utilisé ici pour mieux comprendre comment le confinement permet une conversion des isomères de spin nucléaires (ISN) à basse température, processus pourtant hautement interdit pour une molécule isolée. Dans un premier temps, l'origine et les différentes composantes du modèle sont présentées. Ensuite, les détails relatifs à son implémentation et sa paramétrisation sont donnés. Finalement, les résultats sont présentés et discutés dans le contexte de la conversion des ISN.

4.1 Description du modèle

Origine

Lorsque Redington et Milligan, en 1962, ont confirmé que la molécule d'eau confinée était toujours capable de tourner quasiment librement dans la cavité, ils ont en plus observé que le niveau rotationnel 2_{12} dans la bande de vibration ν_2 était plus décalé que les autres niveaux rotationnels, par rapport au spectre en phase gazeuse (81). Pour expliquer cela, ils proposèrent que ce niveau est perturbé par un autre niveau énergétique. En utilisant le modèle de la particule dans une boîte sphérique, ils calculèrent alors l'énergie des niveaux associés au mouvement de translation, et trouvèrent que celles-ci sont comparables en énergie à celles des niveaux rotationnels de telle manière qu'une interaction pourrait être possible. L'idée qu'un couplage entre la rotation et la translation puisse exister était née.

La même année, le spectre rovibrationnel de l'acide chlorhydrique dans l'argon était rapporté dans la littérature (200). Celui-ci aussi présentait un décalage des bandes par rapport au spectre en phase gazeuse. Pour expliquer ce phénomène, deux ans plus tard, Friedmann et Kimmel proposèrent un modèle où le couplage entre la rotation et la translation était central (201). Ce couplage est imposé en postulant que le potentiel ressenti par une molécule confinée est harmonique, et dépend de la position du *centre d'interaction* (CI), point autour duquel la barrière énergétique à la rotation est la plus basse. Le centre d'interaction correspond en fait au centre géométrique de la densité de charge de la molécule, qui ne coïncide pas nécessairement avec le centre de masse (CM). Ce postulat entraîne qu'un changement de l'orientation moléculaire mène forcément à un changement de la position du centre de masse, c'est-à-dire à une translation de la molécule confinée. Ainsi, position et orientation ne sont plus indépendantes. Avec

ce modèle, les spectres de molécules diatomiques piégées dans des cristaux de gaz rares furent expliqués avec succès (134, 202, 203).

Malgré le grand nombre d'études expérimentales impliquant différents isotopomères de l'eau dans différentes matrices, ce n'est qu'en 2013 que Ceponkus *et al.* adaptèrent le modèle de Friedmann et Kimmel aux rotateurs asymétriques pour interpréter ces spectres (131). Les positions et intensités des transitions rovibrationnelles pour H_2^{16}O , H_2^{18}O et D_2^{16}O dans des matrices de néon, d'argon et de krypton ont été reproduites avec une assez bonne exactitude. Nous allons voir la formulation du modèle dans la section suivante, avant de poursuivre la discussion sur les travaux de Ceponkus et de l'utilisation qui a été faite de ce modèle dans le cadre de cette thèse.

Formulation

Le modèle du rotateur confiné se décompose en trois parties (Eq. 4.1) :

- un terme décrivant le mouvement de rotation de la molécule ($\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$),
- un terme décrivant le mouvement du centre de masse ($\hat{H}_{\text{osc. harm.}}$),
- un terme couplant les deux mouvements (\hat{V}).

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} = \hat{H}_{\text{rot. asym.}} + \hat{H}_{\text{osc. harm.}} + \hat{V} \quad [4.1]$$

Comme l'abréviation le suggère, le mouvement du centre de masse est approximé par un oscillateur harmonique et isotrope en trois dimensions, pour représenter le fait qu'à basse température, la molécule ne diffuse pas librement dans la matrice mais oscille plutôt autour de sa position d'équilibre dans la cavité formée par ses douze plus proches voisins. Le cas de l'oscillateur harmonique est bien connu et est traité dans tous les manuels de chimie quantique. Le premier terme de l'équation 4.1 représente l'Hamiltonien du rotateur asymétrique, qui est aussi un problème résolu, bien que non trivial comme nous le verrons dans la section qui suit. L'intérêt du modèle vient évidemment du troisième terme, qui couple la position et l'orientation de la molécule confinée.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, ce terme représente en fait lui aussi un oscillateur harmonique, mais exprimé dans le référentiel du CI. Étant donné que les deux autres termes de l'équation 4.1 ont pour origine le CM, il est nécessaire de réécrire le terme \hat{V} dans les coordonnées du CM :

$$\hat{V} = \frac{1}{2}k|\vec{R}|^2 = \frac{1}{2}k|(\vec{r} + \vec{dci})|^2 = \frac{1}{2}k(|\vec{r}|^2 + |\vec{dci}|^2 + 2(\vec{r} \cdot \vec{dci})) \quad [4.2]$$

La signification des variables de l'équation 4.2 est schématisée à la figure 30 : \vec{R} , \vec{r} , et \vec{dci} correspondent respectivement à la position du CI, la position du CM, est au vecteur reliant le CI et le CM dans le

L'équation 4.2 contient les deux paramètres du modèle : k et dci . k correspond à la constante de raideur de l'oscillateur, qui quantifie la force avec laquelle la molécule est confinée. dci est la distance entre le CI et le CM ; quand ce paramètre vaut zéro, la rotation se fait autour du centre de masse, comme pour le rotateur libre.

Afin de calculer la fréquence des transitions rotationnelles pour différents isotopomères et dans différentes matrices, il est nécessaire de fixer les valeurs numériques de k et dci . Pour ce faire, Ceponkus a utilisé deux transitions connues pour $\text{H}_2^{16}\text{O}@\text{Ne}$: la transition rotationnelle para fondamentale $0_{00} \rightarrow 1_{11}$, et la transition de l'état rotationnel fondamental vers le mode LO, $0_{00} \rightarrow 0_{00} + \text{LO}$. Le mode LO (oscillateur

local, *Local Oscillator* en anglais) correspond à un état avec un quanta d'énergie vibrationnelle dans l'oscillateur harmonique décrivant le mouvement du centre de masse. Il a ensuite postulé que la valeur de dci ne dépend que de l'isotopomère, et que la valeur de k ne dépend que de la matrice. De cette manière, il a pu calculer un dci pour tous les isotopomères simplement sur la base de la distribution des masses, et trouver une valeur pour k en reproduisant la valeur expérimentale de la transition vers le mode LO. Finalement, les constantes rotationnelles de la phase gazeuse ont été utilisées pour décrire le rotateur asymétrique.

Avec cette démarche, Ceponkus *et. al.* ont pu étudier les effets isotopiques et reproduire les tendances expérimentales observées pour les différentes matrices, notamment le déplacement en fréquence du mode LO. Cependant, une analyse systématique du mélange des fonctions d'onde n'apparaît pas dans ces travaux ; or cela constituerait un premier pas vers la compréhension du mécanisme de conversion des ISN en matrice. C'est donc avec cet objectif en tête que nous avons entrepris une étude approfondie du modèle du rotateur confiné. Les termes composants l'équation 4.1 sont décortiqués dans les sections suivantes.

4.2 L'oscillateur harmonique

Le modèle de l'oscillateur harmonique constitue sûrement un des problèmes les plus importants en mécanique, du fait qu'un grand nombre de systèmes réels peuvent être approximatés par ce modèle et que des solutions analytiques existent. On dit d'un système qu'il subit des oscillations harmoniques lorsque la force qui s'applique sur ce système est linéairement proportionnelle au déplacement par rapport à une position d'équilibre. Mathématiquement, cela est exprimé par la *loi de Hooke* :

$$F_x = -k(x - x_0) \quad [4.3]$$

où F_x est la force s'appliquant dans la direction x , x est le déplacement, x_0 est la position d'équilibre, et k est la *constante de force* de l'oscillateur, la constante de proportionnalité entre le déplacement et la force subie. Cette expression pour la force donne l'expression suivante pour l'énergie potentielle, que l'on retrouve à l'équation 4.2 :

$$V(x) = - \int F_x dx = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad [4.4]$$

Dans cette section, nous allons traiter de l'oscillateur harmonique quantique, d'abord en une dimension, puis en généralisant à trois dimensions.

4.2.1 L'oscillateur harmonique en une dimension

L'énergie totale pour un oscillateur harmonique classique en une dimension est égale à la somme de son énergie cinétique et potentielle :

$$E = \frac{p_x^2}{2\mu} + \frac{k(x - x_0)^2}{2} \quad [4.5]$$

où $p_x = \mu v_x$ est la quantité de mouvement de l'oscillateur selon x , μ est sa masse réduite, et $x - x_0$ est le déplacement par rapport à la position d'équilibre. En mécanique quantique, les observables comme la quantité de mouvement ou la position sont remplacées par des opérateurs. Dans la représentation des positions, la correspondance entre les observables classiques x et p_x et les opérateurs quantiques \hat{x} et \hat{p}_x est (2) :

$$\hat{x} \rightarrow x \qquad \hat{p}_x \rightarrow -i\hbar \frac{d}{dx} \quad [4.6]$$

On obtient alors l'Hamiltonien

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2\mu} + \frac{k\hat{x}^2}{2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{kx^2}{2} \quad [4.7]$$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour cet Hamiltonien implique les opérateurs de création et d'annihilation. L'algèbre associée à cette résolution est donnée dans plusieurs manuels de chimie quantique (par exemple (2)). On trouve que les solutions pour les énergies et les fonctions d'onde sont données par :

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad [4.8]$$

$$\psi_n = N_n H_n(\alpha x) e^{-\alpha^2 x^2/2} \quad [4.9]$$

où

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad \alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} \qquad N_n = \sqrt{\frac{\alpha}{2^n n! \pi^{1/2}}}$$

$n = 0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique associé au degré de liberté en x , N_n est une constante de normalisation, et H_n est le polynôme d'Hermite de degré n .

4.2.2 L'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions

On peut facilement résoudre le problème de l'oscillateur harmonique et isotrope en trois dimensions à partir du cas à une dimension. Pour cela, il suffit de réaliser que l'Hamiltonien en trois dimensions est simplement une somme de trois Hamiltoniens à une dimension :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{k}{2}(x^2 + y^2 + z^2) \quad [4.10]$$

Les solutions pour l'énergie et les fonctions d'onde sont donc simplement une somme et un produit, respectivement, des solutions données aux équations 4.8 et 4.9.

Cependant, pour ce type de problème en trois dimensions à symétrie sphérique, le système de coordonnées sphériques est naturellement plus adapté. L'Hamiltonien 4.10 est donc réécrit en coordonnées sphériques, définies au chapitre précédent.

La correspondance entre les coordonnées cartésiennes et sphériques est la suivante :

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi & y &= r \sin \theta \sin \phi & z &= r \cos \theta \\ r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} & \theta &= \arccos \frac{z}{r} & \phi &= \arctan \frac{y}{x} \end{aligned}$$

En utilisant ces correspondances et la règle de dérivation en chaîne, les dérivées partielles apparaissant dans l'opérateur d'énergie cinétique s'écrivent alors, en coordonnées sphériques :

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad [4.11]$$

En substituant cette expression dans l'Hamiltonien 4.10, on obtient

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{kr^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2mr} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r}_{\text{partie radiale}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right)}_{\text{partie angulaire}} \quad [4.12]$$

Comme nous allons le voir dans ce qui suit, les parties radiale et angulaire peuvent être résolues séparément puisque les variables r , θ et ϕ sont indépendantes les unes des autres. Trois nombres quantiques, associés à ces trois degrés de liberté, apparaissent lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous allons voir que les niveaux d'énergie possibles pour l'oscillateur harmonique en trois dimensions s'expriment en fonction du *moment angulaire* de celui-ci, point crucial dans le modèle du rotateur confiné.

Partie angulaire

La partie angulaire peut se réécrire comme suit :

$$\Lambda^2 \psi(\theta, \phi) = -\frac{2IE}{\hbar^2} \psi(\theta, \phi) \quad [4.13]$$

en posant

$$\Lambda^2 = \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \quad \text{et} \quad I = mr^2$$

où la première égalité sert simplement à alléger la notation (cet égalité correspond en fait à l'opérateur Legendrien) et la deuxième égalité est la définition du moment d'inertie d'une particule de masse m tournant autour d'un point situé à une distance r de l'origine. Plus de détails sur le moment d'inertie seront donnés à la section dédiée au mouvement de rotation.

Avec l'équation 4.13 écrite sous cette forme, les solutions pour $\psi(\theta, \phi)$ s'imposent d'elles mêmes, puisque cette équation différentielle est bien connue des mathématiciens (204). Les solutions sont des fonctions appelées *harmoniques sphériques*, notées $Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$, qui sont le produit entre un polynôme de Legendre $P_l^{m_l}$ donnant la dépendance en θ , et un facteur de phase, donnant la dépendance en ϕ :

$$\psi(\theta, \phi) = Y_l^{m_l}(\theta, \phi) = (-1)^{m_l} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m_l)!}{(l+m_l)!}} P_l^{m_l}(\cos \theta) e^{im_l \phi} \quad [4.14]$$

où le facteur $(-1)^{m_l}$ correspond à la convention de phase de Condon-Shortley (138) conventionnellement utilisée en chimie quantique, et le terme sous la racine carrée est une constante de normalisation. La forme de l'harmonique sphérique est dictée par les valeurs de l et m_l , qui sont les deux nombres quantiques associés aux deux degrés de liberté angulaire. Les valeurs possibles pour l sont $0, 1, 2, \dots$, alors que les valeurs de m_l possibles vont de $-l$ à l par incrément de 1. Cet ensemble restreint de valeurs possibles découle des conditions aux limites cycliques associées au mouvement sur une sphère. En effet, puisque la fonction d'onde ne peut prendre qu'une seule valeur en un point donné de l'espace, et que les angles θ et ϕ peuvent varier respectivement de 0 à π et de 0 à 2π respectivement, on a la condition $\psi(\theta, \phi) = \psi(\theta + \pi, \phi + 2\pi)$. Ces conditions cycliques mènent aux ensembles susmentionnés pour les valeurs de l et m_l . On voit que les harmoniques sphériques avec $m_l = 0$ sont réelles, alors que toutes les autres sont complexes.

Les harmoniques sphériques sont des fonctions propres des opérateurs Λ^2 et $-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$, dont les valeurs

propres sont données par (2) :

$$\Lambda^2 Y_l^{m_l} = -l(l+1)Y_l^{m_l} \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_l^{m_l} = m_l \hbar Y_l^{m_l} \quad [4.15]$$

Par analogie à l'équation 4.13, on trouve les valeurs d'énergies associées au mouvement angulaire :

$$E_l = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad [4.16]$$

Nous allons voir à la section suivante que l'énergie cinétique d'un corps en rotation est $E = \frac{L^2}{2I}$, où L est le moment angulaire de l'objet, et que la composante de ce moment angulaire sur un axe de quantification est donné par l'opérateur $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$. On voit alors que le nombre quantique l est relié à la norme du moment angulaire de l'oscillateur harmonique, donnée par $L = \sqrt{l(l+1)}\hbar$, et que le nombre quantique m_l correspond à la projection de L sur un axe de quantification. Cela explique pourquoi le nombre quantique m_l n'intervient pas dans l'expression 4.16, puisque la direction autour de laquelle la rotation procède n'a aucune raison de modifier l'énergie de rotation quand l'espace est isotrope ; seule la vitesse de rotation importe.

Partie radiale

En utilisant les équations 4.10, 4.11 et la valeur propre de Λ^2 donné en 4.15, on obtient l'équation à résoudre pour la partie radiale :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V_{\text{eff.}} \right) \psi(r) = E\psi(r) \quad [4.17]$$

avec

$$V_{\text{eff.}} = \frac{kr^2}{2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} = \frac{kr^2}{2} + \frac{L^2}{2I} \quad [4.18]$$

On voit que l'énergie cinétique de rotation intervient dans l'équation radiale. Physiquement, on interprète cela comme une conséquence de la force centrifuge qui tend à éloigner une particule en rotation de l'origine de la rotation. Mathématiquement, cela implique que la partie radiale de la fonctions d'onde, $\psi(r)$, va dépendre paramétriquement du moment angulaire. Cette dépendance est uniquement paramétrique et ne provient pas d'une quantification du mouvement radial par le moment angulaire, puisque l'apparition du nombre quantique l dans l'équation radiale ne provient pas de conditions aux limites que la fonction d'onde radiale devrait respecter.

La manière de trouver les solutions pour $\psi(r)$ est beaucoup moins élégante que pour la partie angulaire. Il s'agit d'une fonction polynomiale en r , dont on peut montrer que seuls les termes pairs sont non nuls et dont les conditions aux limites ($\psi(r)$ reste finie quand $r \rightarrow \infty$) font que cette série converge (2). Ces solutions sont en fait les polynômes de Laguerre généralisés (204) et mènent à une quantification de l'énergie en fonction d'un nouveau nombre quantique $c = 0, 2, 4, \dots$. Il est pratique de redéfinir un nouveau nombre quantique n , défini comme $2n = c$ de telle manière que $n = 0, 1, 2, \dots$ pour exprimer l'énergie totale de l'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions. L'énergie totale, en fonction du nombre quantique radial n et du nombre quantique de moment angulaire l est (2) :

$$E = (2n + l + \frac{3}{2})\hbar\omega \quad [4.19]$$

Cette expression montre que le premier état excité de l'oscillateur harmonique en trois dimensions est un état avec $n = 0$ et $l = 1$, autrement dit, un état possédant un quanta de moment angulaire. Cette observation se révélera d'une importance majeure pour l'interprétation des mécanismes de conversion à l'aide du modèle du rotateur confiné.

4.2.3 Symétrie des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique en trois dimensions

Dans cette section, les propriétés de transformation des fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique isotrope en trois dimensions sont établies. L'état fondamental et le premier état excité seulement sont considérés, ce qui correspond à $n = 0$ dans les deux cas. Nous n'avons donc pas à nous soucier de la partie radiale de la fonction d'onde, puisque le polynôme de Laguerre généralisé d'ordre 0 étant un scalaire, cette partie de la fonction d'onde est toujours totalement symétrique.

Nous avons vu que la partie angulaire de la fonction d'onde est donnée par les harmoniques sphériques, dont les formes explicites pour $l = 0$ et $l = 1$ sont données au tableau 15 (2).

Tableau 15 Harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$.

l	m_l	$Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$
0	0	$1/2\sqrt{\pi}$
1	-1	$1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{-i\phi}$
1	0	$1/2\sqrt{3/\pi} \cos \theta$
1	1	$-1/2\sqrt{3/2\pi} \sin \theta e^{i\phi}$

Le module au carré de ces fonctions est montré à la figure 31, où le code de couleurs représente la phase

$m_l \phi$. La symétrie par rapport à l'axe z est à notée.

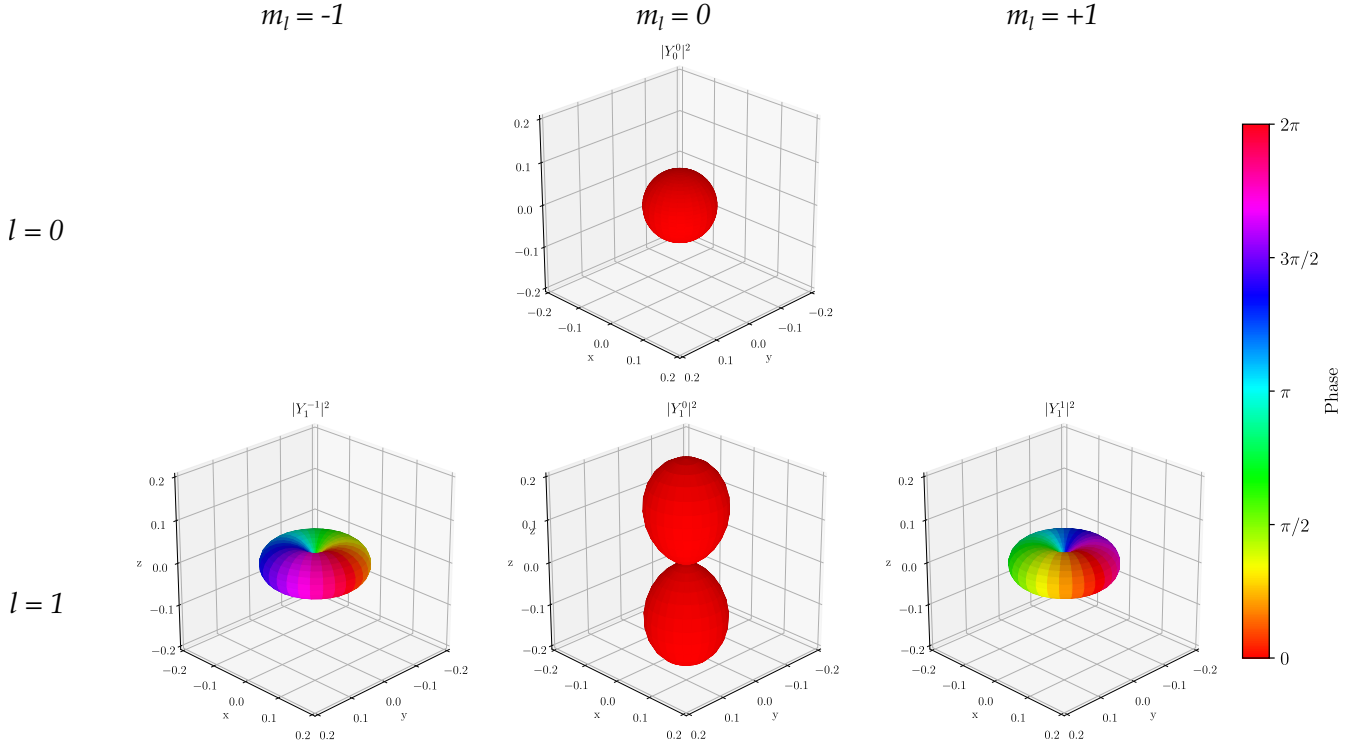


Figure 31 Module au carré $|Y_l^{m_l}(\theta, \phi)|^2$ des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$. La phase $m_l \phi$ est représentée par le code de couleurs.

Dans les problèmes de chimie quantique, il est d'usage d'utiliser les formes complexes des harmoniques sphériques lorsque les axes x et y ne peuvent pas être spécifiés, comme dans le cas d'un atome isolé ou d'une molécule linéaire (2). Cependant, pour les molécules non linéaires telle que H_2O , les axes x et y sont bien définis, et il est d'usage d'utiliser plutôt des fonctions réelles, provenant d'une combinaison linéaire des harmoniques sphériques avec $m_l = \pm 1$. Les combinaisons linéaires symétriques et antisymétriques sont conventionnellement notées p_y et p_x respectivement, par analogie aux fonctions de base utilisées comme orbitales atomiques p alignées le long des directions y et x dans la théorie des orbitales moléculaires (2).

$$p_x = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} - Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi \quad [4.20]$$

$$p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_1^{-1} + Y_1^{+1}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi \quad [4.21]$$

Ces fonctions sont illustrées à la figure 32 où le code de couleurs représente cette fois l'amplitude relative du mouvement lors d'une déformation par rapport à une sphère.

Avec les fonctions écrites sous leurs formes réelles et à l'aide de la correspondance entre les coordonnées cartésiennes et sphériques, on voit facilement que les harmoniques sphériques avec $l = 1$ se transforment

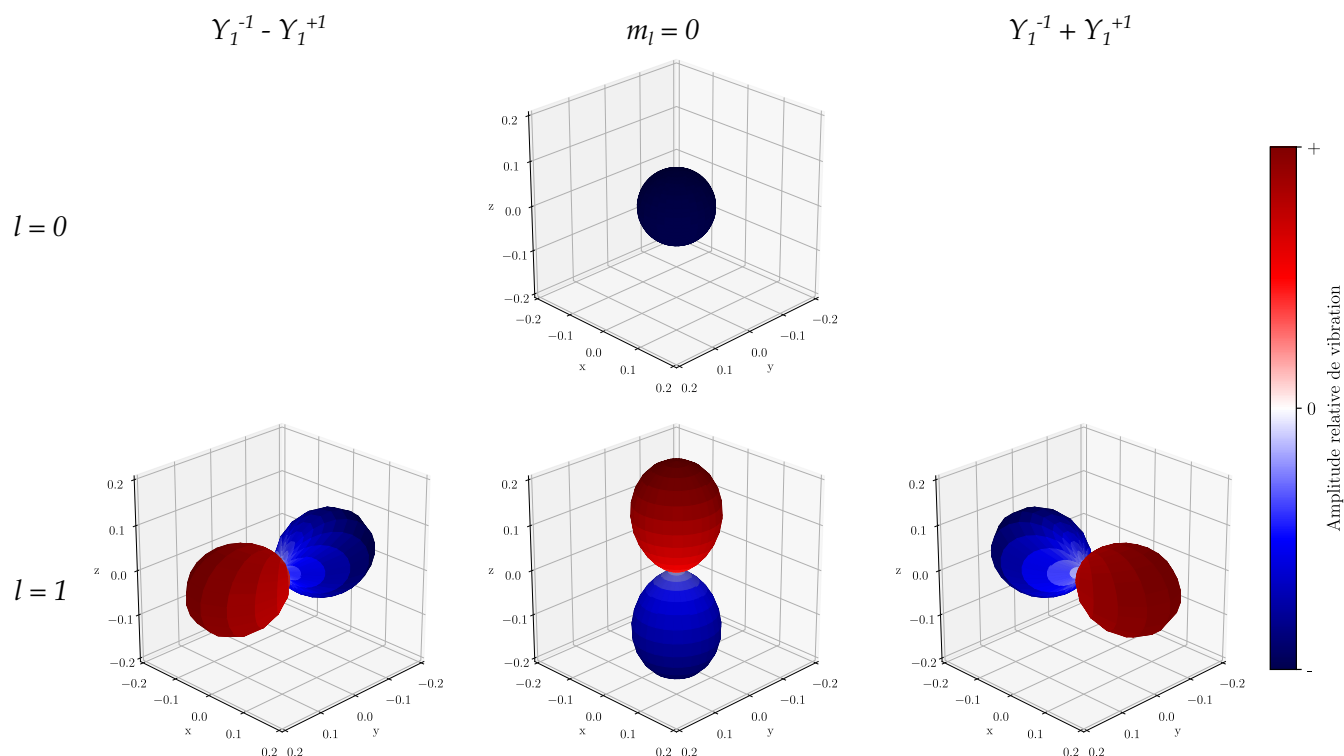


Figure 32 Forme réelle des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$. L'amplitude relative de vibration est représentée par le code couleur.

comme les axes $x = \sin \theta \cos \phi$, $y = \sin \theta \sin \phi$ et $z = \cos \theta$ du repère cartésien. À l'aide de la table de caractères du groupe C_{2v} auquel appartient la molécule d'eau, on a alors les types de symétrie montrés au tableau 16 pour les harmoniques sphériques d'intérêt.

Tableau 16 Symétrie des harmoniques sphériques pour $l = 0$ et $l = 1$.

Fonction	Γ
Y_0^0	A_1
p_x	B_1
$Y_1^0(p_z)$	A_1
p_y	B_2

Le mouvement du centre de masse, modélisé par un oscillateur harmonique et isotrope en trois dimensions a été traité dans cette section. Ce traitement est assez direct étant donné que des solutions analytiques existent pour la résolution de l'équation de Schrödinger correspondant à ce modèle. Nous allons voir dans la prochaine section que le mouvement de rotation est plus complexe à traiter, notamment parce que l'équation de Schrödinger correspondante n'a pas de solutions analytiques. En plus de nécessiter une résolution numérique, l'expression des états rotationnels devient également plus compliquée.

4.3 Le rotateur rigide

Le modèle du rotateur confiné considère la molécule d'eau comme rigide, c'est à dire que les paramètres qui spécifient sa structure géométrique, la longueur des liens OH et l'angle HOH dans ce cas, sont constants. D'un point de chimie-physique, on peut dire que les degrés de libertés vibrationnels de la molécule sont gelés. Cette section traite de la mécanique des rotateurs rigides, d'abord du point de vue classique, puis du point de vue de la mécanique quantique. Les informations rapportées ici sont principalement tirées de la référence (95).

Description classique du mouvement de rotation

L'énergie cinétique associée à la rotation d'un corps composé de n masses ponctuelles implique les moments d'inertie de ce corps, qui quantifient la résistance aux variations du mouvement de rotation de manière similaire à la masse d'un objet qui quantifie sa résistance aux variations du mouvement de translation. Le moment d'inertie par rapport à un axe de rotation α se calcule simplement à partir des masses ponctuelles m et du carré de leur distance perpendiculaire, r , par rapport à α :

$$I_{\alpha} = \sum_i^n m_i r_i^2 \quad [4.22]$$

On voit que les moments d'inertie dépendent des axes que l'on choisit. Pour les objets possédant un certain nombre d'opérations de symétrie, on peut facilement trouver un système d'axe plus adapté que n'importe quel autre systèmes d'axes. On appelle ces axes les *axes principaux* du corps, et d'un point de vue mathématique, ce sont ces axes là qui diagonalisent le tenseur d'inertie.

Pour les molécules appartenant au groupe ponctuel C_{2v} , comme l'eau, on peut montrer que l'un des axes principaux se trouve forcément sur l'axe de symétrie, que le deuxième axe principal se trouve dans le plan de la molécule et est perpendiculaire au premier axe, et enfin que le troisième axe est perpendiculaire aux deux premiers. On obtient alors les axes montrés à la figure 33. Par convention, les axes principaux d'inertie sont étiquetés dans l'ordre $I_a \leq I_b \leq I_c$. Quatre cas distincts de rotateurs sont alors possibles :

- les rotateurs sphériques : $I_a = I_b = I_c$,
- les rotateurs symétriques prolates : $I_a \neq I_b = I_c$,
- les rotateurs symétrique oblates : $I_a = I_b \neq I_c$,
- les rotateurs asymétriques : $I_a \neq I_b \neq I_c$.

Les disques et les ballons de rugby sont des exemples de rotateurs oblate et prolate, respectivement. La molécule d'eau quant à elle est un rotateur asymétrique. Quand celle-ci effectue une rotation autour d'un

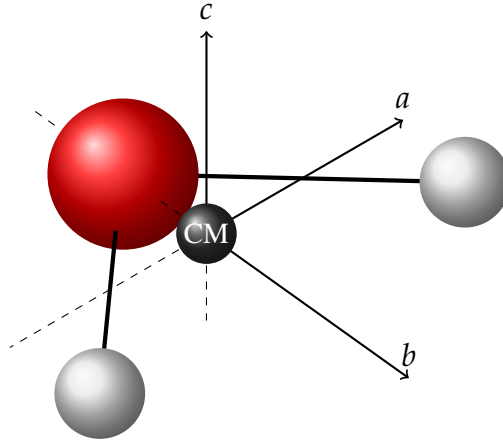


Figure 33 Définition du référentiel de la molécule d'eau.

axe arbitraire avec une vitesse angulaire $\vec{\omega}$ donnée, l'énergie cinétique associée à ce mouvement peut s'exprimer en terme du moment angulaire $\vec{J} = I\vec{\omega}$. En exprimant les quantités vectorielles \vec{J} et $\vec{\omega}$ en fonction de leurs composantes sur les axes principaux de la molécules a , b et c on obtient l'expression :

$$K_{\text{rot}} = \frac{J_a^2}{2I_a} + \frac{J_b^2}{2I_b} + \frac{J_c^2}{2I_c} \quad [4.23]$$

qui est l'expression pour l'énergie cinétique d'un corps rigide en rotation.

Le rotateur quantique

Nous avons vu dans la section traitant de l'oscillateur harmonique qu'en mécanique quantique, les observables sont remplacées par des opérateurs, dont les valeurs propres servent à spécifier l'énergie du système. Un rotateur a, de manière générale, trois degrés de libertés correspondants aux trois termes de l'équation 4.23. Il faudra alors trois nombres quantiques, associés à trois opérateurs, pour spécifier l'état d'un rotateur quantique.

Les opérateurs que l'on cherche ici sont ceux qui décrivent une rotation, c'est à dire une variation de l'orientation. Nous avons vu au chapitre précédent que, pour spécifier l'orientation d'un objet en rotation, il est nécessaire d'avoir un référentiel immobile qui peut servir de référence. L'orientation du référentiel mobile est alors être donnée par rapport à ce référentiel immobile en spécifiant les angles d'Euler, dont la définition est donnée à la figure 34. Il en résulte que les opérateurs de moments angulaires s'expriment en terme de dérivées partielles par rapport aux angles d'Euler. Ces expressions s'obtiennent de manière assez

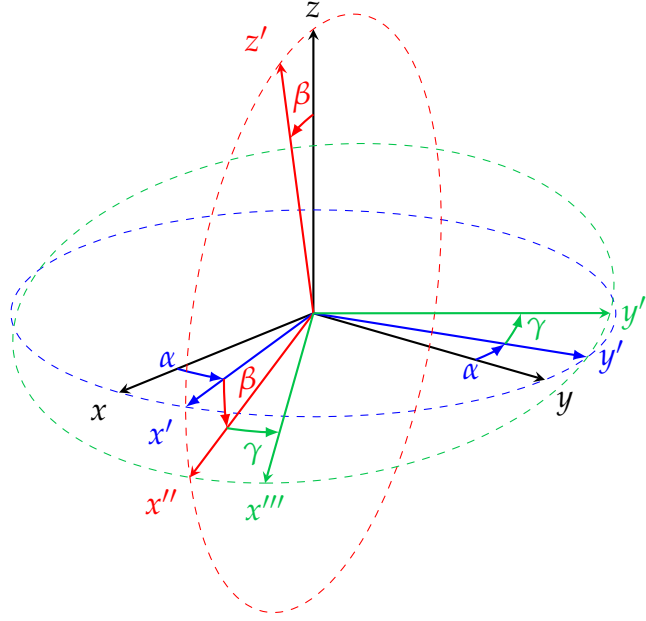


Figure 34 Définition des angles d'Euler.

fastidieuse (95). Seuls les résultats sont donnés ici :

$$\hat{J}_a = i\hbar \left(\cos \gamma \csc \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \cos \gamma \cot \beta \frac{\partial}{\partial \gamma} - \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \quad [4.24]$$

$$\hat{J}_b = i\hbar \left(-\sin \gamma \csc \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} + \sin \gamma \cot \beta \frac{\partial}{\partial \gamma} - \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \quad [4.25]$$

$$\hat{J}_c = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad [4.26]$$

où les axes a , b et c sont respectivement associés aux axes x'' , y'' et z' de la figure 34. Pour trouver les énergies et les états que peut prendre un rotateur quantique, on pourrait utiliser directement ces opérateurs dans l'équation 4.23. Cependant, une manière plus élégante existe, consistant à utiliser les relations de commutations des opérateurs de moments angulaires. Pour cela, il est nécessaire d'avoir les expressions des moments angulaire dans le référentiel immobile, dont les axes sont notés x , y et z . Encore une fois, ces dérivations fastidieuses sont omises et seuls les résultats sont donnés (138) :

$$\hat{J}_x = i\hbar \left(\cos \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \cos \alpha \csc \beta \frac{\partial}{\partial \gamma} + \sin \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \quad [4.27]$$

$$\hat{J}_y = i\hbar \left(\sin \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \sin \alpha \csc \beta \frac{\partial}{\partial \gamma} - \cos \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \quad [4.28]$$

$$\hat{J}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \quad [4.29]$$

Enfin, il est utile d'évaluer les commutateurs suivants :

$$\begin{aligned}
[\hat{J}_x, \hat{J}_y] &= i\hbar \hat{J}_z, \text{ etc} \\
[\hat{J}_a, \hat{J}_b] &= -i\hbar \hat{J}_c, \text{ etc} \\
[\hat{J}^2, \hat{J}_c] &= [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}^2] = [\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_z] = 0 \\
[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_c] &= i\hbar \left(\frac{1}{2I_a} - \frac{1}{2I_b} \right) (\hat{J}_a \hat{J}_b + \hat{J}_b \hat{J}_a)
\end{aligned} \tag{4.30}$$

où *etc* indique les relations obtenues par permutations cycliques des indices a, b, c et $\hat{J}^2 = \hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2 + \hat{J}_c^2 = \hat{J}_x^2 + \hat{J}_y^2 + \hat{J}_z^2$. On peut montrer que, quand des opérateurs obéissent aux relations de commutations données à l'une ou l'autre des deux premières lignes de 4.30, ces opérateurs correspondent à des moments angulaires dont les valeurs propres sont données par (2) :

$$\hat{J}^2 \psi = J(J+1)\hbar^2 \psi \tag{4.31}$$

$$\hat{J}_{\text{axe quantif.}} \psi = M\hbar \psi \tag{4.32}$$

où la relation 4.32 vaut dans le référentiel du laboratoire et dans celui de la molécule (la valeur propre est conventionnellement notée K dans ce cas là). Ces relations sont les mêmes que celle déjà énoncées à l'équation 4.15, ce qui signifie que les harmoniques sphériques ont un rôle à jouer dans les fonctions d'onde des rotateurs, comme nous le verrons dans la section suivante.

Avec les relations que nous venons d'exposer, nous avons tous les éléments pour résoudre le problème du rotateur asymétrique. Cependant, il est instructif de d'abord résoudre le problème du rotateur symétrique puisque ces solutions formeront la base utilisée pour résoudre le cas du rotateur asymétrique.

4.3.1 Le rotateur symétrique

Dans le cas du rotateur symétrique, $I_a = I_b$ ou $I_b = I_c$. Prenons l'exemple d'un rotateur oblate où $I_a = I_b$. Dans ce cas, l'Hamiltonien s'écrit

$$\hat{H}_{\text{rot. ob.}} = \frac{\hat{J}_a^2 + \hat{J}_b^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_c^2}{2I_b} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \tag{4.33}$$

Avec les relations de commutations 4.30, nous savons que les valeurs propres des opérateurs \hat{J}_z et \hat{J}^2 sont de bons nombres quantiques, car ils commutent toujours avec $\hat{H}_{\text{rot.}}$. Dans le cas du rotateur oblate, \hat{J}_c commute aussi avec $\hat{H}_{\text{rot.}}$, puisque $I_a = I_b$ (voir la dernière ligne de 4.30). En fait, cela est également vrai pour le rotateur prolate, la différence est que dans ce cas, l'axe de quantification est a , et $I_b = I_c$; on

obtient alors aussi $[\hat{H}_{\text{rot}}, \hat{J}_a] = 0$ par permutation cyclique des indices a, b et c dans la dernière ligne de 4.30. La projection du moment angulaire J sur un axe de quantification dans le référentiel de la molécule est donc aussi un bon nombre quantique pour le rotateur symétrique.

Les nombres quantiques associés aux valeurs propres des trois opérateurs \hat{J}^2 , \hat{J}_z et \hat{J}_c (où z et c font référence aux axes de quantification dans le référentiel du laboratoire et de la molécule respectivement) sont habituellement notés J, M et K respectivement. Comme on vient de le voir, ce sont de bons nombres quantiques car les opérateurs qui leur correspondent commutent avec l'Hamiltonien rotationnel. Ils peuvent donc servir à identifier l'état d'un rotateur symétrique, que l'on note $|JKM\rangle$. Les formes explicites de ces états, en fonction des angles d'Euler, sont donnés à la référence (205). Bien qu'elles ne soient pas abordées ici, il est important de souligner que ces fonctions d'onde peuvent s'exprimer en fonction des harmoniques sphériques par le biais de la matrice \mathcal{D} de Wigner (138). Le rôle de la matrice \mathcal{D} est fondamentale en mécanique quantique, cependant, on résumera simplement son intérêt en disant qu'elle permet d'exprimer une fonction des angles d'Euler α, β et γ comme une fonction des angles polaire (θ) et azimutal (ϕ). Les éléments de cette matrice sont reliés aux polynômes de Jacobi. Nous verrons plus loin pourquoi il est utile, d'un point de vue calculatoire, de préférer les harmoniques sphériques aux angles d'Euler.

Contrairement au moment angulaire de spin des fermions, le moment angulaire rotationnel J prends seulement des valeurs entières $0, 1, 2, \dots$. Les composantes K et M quant à elles, comme pour le spin, prennent des valeurs entre $-J$ et $+J$.

Avec les relations générales des moments angulaires données aux équations 4.31 et 4.32, l'énergie d'un rotateur symétrique se calcule simplement en fonction des nombres quantiques J et K :

$$E_{\text{rot. sym}} \psi_{\text{rot. sym.}} = \hat{H}_{\text{rot. sym}} \psi_{\text{rot. sym.}} = \frac{\hat{J}^2 - \hat{J}_c^2}{2I_b} \psi_{\text{rot. sym.}} + \frac{\hat{J}_c^2}{2I_c} \psi_{\text{rot. sym.}} \quad [4.34]$$

$$E_{\text{rot. sym}} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I_b} + K^2\hbar^2 \left(\frac{1}{2I_c} - \frac{1}{2I_b} \right)$$

En introduisant les constantes rotationnelles,

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_a} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I_b} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad [4.35]$$

on obtient, pour un rotateur symétrique oblate

$$\frac{E_{\text{rot. oblate}}}{h} = BJ(J+1) + (C - B)K^2 \quad [4.36]$$

et pour un rotateur prolata

$$\frac{E_{\text{rot. prolata}}}{h} = BJ(J+1) + (A-B)K^2 \quad [4.37]$$

Ces expressions pour l'énergie du rotateur symétrique dans les limites oblate et prolata seront utiles dans le cas du rotateur asymétrique pour passer de la base des $|JKM\rangle$, utilisée en pratique pour la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, et la base des $|J_{K_a K_c}\rangle$, utilisée dans la littérature pour spécifier l'état du rotateur asymétrique.

4.3.2 Le rotateur asymétrique

Dans le cas du rotateur asymétrique, l'opérateur \hat{J}_c ne commute pas avec \hat{H}_{rot} . Cela signifie que K ne sera plus un bon nombre quantique pour spécifier l'état d'un rotateur asymétrique et que les simplifications utilisées pour le rotateur symétrique ne sont plus valables. On peut cependant utiliser les états propres $|JKM\rangle$ du rotateur symétrique comme base pour construire les solutions du rotateur asymétrique, puisque ces états sont fonctions des mêmes coordonnées (les angles d'Euler). Les états propres du rotateur asymétrique s'écrivent comme une combinaison linéaire des états $|JKM\rangle$. Puisque J et M sont toujours de bons nombres quantiques pour le rotateur asymétrique (\hat{J}^2 et \hat{J}_z commutent toujours avec \hat{H}_{rot}), la combinaison linéaire inclut une somme sur K seulement.

$$\psi_{i, \text{rot. asym.}} = \sum_{K=-J}^{+J} c_{i, JKM} |JKM\rangle \quad [4.38]$$

Les valeurs propres E_i de $\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$ sont trouvées en diagonalisant l'Hamiltonien écrit sous forme matricielle en utilisant la base 4.38. On peut écrire une telle matrice séparément pour chaque J puisque \hat{H}_{rot} ne mélange pas les J différents. Connaissant la forme mathématique des états $|JKM\rangle$, on peut évaluer que les éléments de matrice $H_{KK'}$ sont nuls si $K' \neq K$ ou $K' \neq K \pm 2$ (95). Les éléments non nuls sont donnés au tableau 17. Un exemple de matrice incluant $J = 0$ et $J = 1$ est donné ci-dessous, où chaque élément correspond à $\langle J'K' | \hat{H}_{\text{rot. asym.}} | JK \rangle$. Les valeurs de M n'interviennent pas dans cette matrice puisque ce nombre quantique n'intervient pas dans la combinaison linéaire 4.38.

Tableau 17 Éléments de matrice non nuls pour l'Hamiltonien du rotateur asymétrique, dans la représentation III^I (voir tableau 18).

Éléments de matrice	Valeurs numériques
$J' = J, K' = K$	$\frac{1}{2} [(2C - A - B)K'^2 + (A + B)J(J + 1)]$
$J' = J, K' = K \pm 2$	$\frac{1}{4}(B - A) [(J(J + 1) - K'(K \pm 1))^{1/2} [J(J + 1) - (K' \pm 1)(K' \pm 2)]^{1/2}]$

$$\hat{H}_{\text{rot. asym.}} = \begin{matrix} & |00\rangle & |1-1\rangle & |10\rangle & |11\rangle \\ \begin{matrix} \langle 00| \\ \langle 1-1| \\ \langle 10| \\ \langle 11| \end{matrix} & \begin{bmatrix} K' = K & 0 & 0 & 0 \\ 0 & K' = K & 0 & K' = K - 2 \\ 0 & 0 & K' = K & 0 \\ 0 & K' = K + 2 & 0 & K' = K \end{bmatrix} \end{matrix}$$

Un code python qui calcule les éléments de matrice non nuls à partir du tableau 17, puis diagonalise cette matrice, à été écrit pour déterminer les énergies et les états rotationnels du rotateur asymétrique. Ces valeurs propres et états propres seront donnés plus loin, après avoir discuté des *représentations* dans lesquelles $\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$ peut être écrit.

Représentations du rotateur asymétrique

Comme nous l'avons vu plus haut, l'Hamiltonien d'un rotateur rigide s'écrit, en fonction des dérivées partielles par rapport aux angles d'Euler, par le biais des opérateurs de moment angulaire. Puisque les angles d'Euler définissent l'orientation relative entre deux référentiels, la manière dont on associe les axes du référentiel de la molécule aux axes du référentiel du laboratoire change ce qu'un angle d'Euler donné représente, et par conséquent change la manière d'écrire les opérateurs de moments angulaire et donc aussi l'Hamiltonien. Voir par exemple la correspondance entre les axes a, b, c et x''', y'', z' lors de la définition des opérateurs \hat{J}_a, \hat{J}_b et \hat{J}_c aux équations 4.24 à 4.26.

Dans le cas d'un rotateur sphérique, les trois axes du référentiel moléculaire sont équivalents, donc la manière d'associer les deux référentiels ne change rien physiquement. Pour le rotateur symétrique, on a vu dans la section précédente que l'on peut simplement choisir l'axe selon lequel le moment d'inertie est différent des deux autres comme étant l'axe de quantification dans le référentiel moléculaire, et associer cet axe à l'axe z du référentiel du laboratoire, qui est, par convention, l'axe de quantification dans le référentiel du laboratoire. Puisque les deux axes restants du référentiel moléculaire sont équivalents, les deux associations possibles ne changent pas l'Hamiltonien. Pour le rotateur asymétrique par contre, il n'y a pas de choix unique qui s'impose puisque les trois axes sont différents. Il y a donc un choix arbitraire à

faire pour l'association entre les axes a, b, c et x, y, z . Cette association s'appelle la *représentation*, et les différentes possibilités sont énumérées au tableau 18.

Tableau 18 Les représentations possibles pour un rotateur asymétrique. L'indice r ou l correspond à la chiralité de la représentation.

	I^r	I^l	II^r	II^l	III^r	III^l
x	b	c	c	a	a	b
y	c	b	a	c	b	a
z	a	a	b	b	c	c

On voit au tableau 18 que les rotateurs symétriques oblate et prolate correspondent aux représentations III et I respectivement, du fait de l'association entre les axes de quantification des deux référentiels. Le problème, dans le cas du rotateur asymétrique, est que le choix de la représentation change la manière d'écrire l'Hamiltonien. Concrètement, cela fait que la composition d'un état donné du rotateur asymétrique (Eq. 4.38) ne s'écrit pas en fonction des mêmes états $|JKM\rangle$ du rotateur symétrique selon la représentation utilisée. Les différents choix de représentations possibles mènent à des confusions assez problématiques dans la littérature, surtout lorsque des règles de sélection pour une interaction spécifique sont recherchées, mais que les représentations choisies par les différents auteurs ne sont pas rapportées.

Pour être prêts à toute éventualité, les états du rotateur asymétrique ont été calculés dans les six représentations possibles. Pour ce faire, les éléments de matrice non nuls donnés au tableau 17 sont utilisés pour construire l'Hamiltonien sous forme matricielle. Ces éléments de matrice correspondent au cas où l'Hamiltonien est écrit dans la représentation III^l . Ensuite, les valeurs numériques de chaque élément de matrice ont été évaluées symboliquement, c'est à dire en fonction des constantes rotationnelles, grâce au module *sympy* (137) de python qui gère l'algèbre symbolique. Les valeurs numériques des constantes rotationnelles sont ensuite substituées dans les expressions symboliques, selon la représentation choisie et les correspondances du tableau 18. Enfin, la matrice est diagonalisée pour obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. L'opération est répétée pour les six représentations.

Avant d'exposer les résultats obtenus, un dernier aspect doit être discuté. En effet, dans la littérature, les états du rotateur asymétrique ne sont pas donnés comme une sommation sur les $|JKM\rangle$, mais plutôt en terme des nombres quantiques J, K_a et K_c . Nous allons maintenant décrire comment passer d'une notation à l'autre.

Passage des $|JKM\rangle$ au $|J_{K_a K_c}\rangle$

Les nombres quantiques K_a et K_c correspondent aux valeurs que prend K dans le cas d'un rotateur prolate ou oblate respectivement. Tous les rotateurs asymétriques se trouvent entre ces deux limites. Les nombres

quantiques K_a et K_c ne correspondent à aucun observable dans le cas du rotateur asymétrique, ils servent simplement à identifier les niveaux énergétiques, de manière unique et pratique, sans passer par les sommes sur les états $|JKM\rangle$.

Pour faire la correspondance entre un état identifié par une somme sur $|JKM\rangle$ et le même état identifié par $|J_{K_a K_c}\rangle$, la procédure utilisée est résumée ci-dessous. Pour un J donné :

1. calculer les énergies associées aux états $|JK\rangle$ (avec $-J \leq K \leq +J$) pour les rotateurs oblates et prolates avec les équations 4.36 et 4.37 respectivement ;
2. diagonaliser symboliquement l'Hamiltonien du rotateur asymétrique pour obtenir les énergies en fonction des constantes rotationnelles A , B et C , et les vecteurs propres correspondants, exprimés comme une somme sur les $|JKM\rangle$;
3. remplacer les constantes rotationnelles avec leur valeurs numériques pour obtenir les niveaux d'énergie du rotateur asymétrique, et calculer ces niveaux d'énergie dans les limites prolate (C devient B) et oblate (A devient B) ;
4. trouver les valeurs de K dans les limites prolate et oblate qui donnent le même niveau d'énergie.

Les états du rotateur asymétrique, initialement exprimés en terme d'une somme sur les $|JKM\rangle$ suite à la résolution numérique de l'équation de Schrödinger, peuvent ainsi être exprimés en terme des nombres quantiques K_a et K_c . La procédure d'assignation des niveaux énergétiques est schématisée à la figure 35.

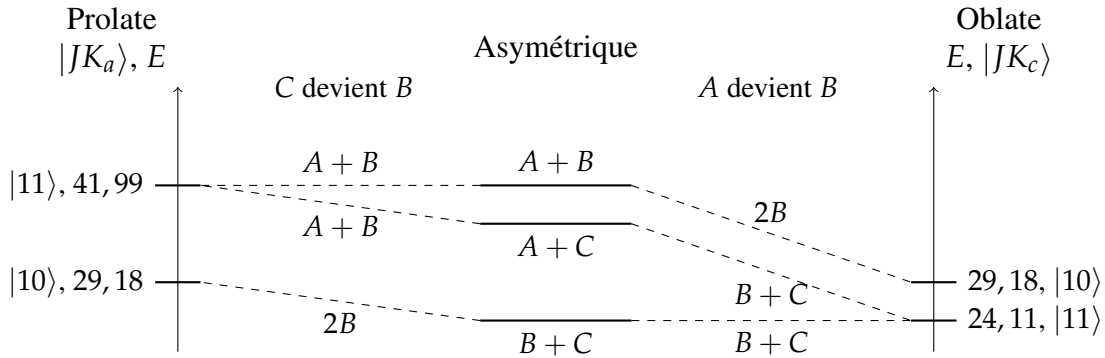


Figure 35 Diagramme de corrélation entre les niveaux d'énergie du rotateur asymétrique et les limites prolate et oblate, pour $J = 1$. Les constantes rotationnelles utilisées sont $A = 27,40 \text{ cm}^{-1}$, $B = 14,59 \text{ cm}^{-1}$ et $C = 9,52 \text{ cm}^{-1}$. Les niveaux d'énergie pour le rotateur asymétrique sont obtenues en diagonalisant symboliquement $\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$; ceux des rotateurs prolate et oblate en utilisant les expressions 4.37 et 4.36 pour les valeurs de J et K indiquées.

Tous les éléments sont maintenant réunis pour donner les niveaux d'énergie du rotateur asymétrique, ainsi que ses états exprimés en tant que $|J_{K_a K_c}\rangle$ et en tant que somme sur les $|JKM\rangle$, pour les six représentations possibles. Les résultats sont présentés aux tableaux 19 à 21. Dans ces tableaux, chaque entrée correspond à un coefficient $c_{i,JKM}$ de l'équation 4.38. Les niveaux jusqu'à $J = 2$ seulement sont présentés.

Tableau 19 Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations I^r et I^l .

$I^r(l)$		$ JK\rangle$								
E (cm ⁻¹)	$ J_{K_a K_c}\rangle$	$ 00\rangle$	$ 1-1\rangle$	$ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$ 2-2\rangle$	$ 2-1\rangle$	$ 20\rangle$	$ 21\rangle$	$ 22\rangle$
0,00	$ 0_{00}\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
24,11	$ 1_{01}\rangle$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
36,92	$ 1_{11}\rangle$	0	-0,707	0	(-)0,707	0	0	0	0	0
41,99	$ 1_{10}\rangle$	0	0,707	0	(-)0,707	0	0	0	0	0
71,10	$ 2_{02}\rangle$	0	0	0	0	(-)0,098	0	-0,990	0	(-) 0,098
80,07	$ 2_{12}\rangle$	0	0	0	0	0	(-)0,707	0	-0,707	0
95,28	$ 2_{11}\rangle$	0	0	0	0	0	0,707	0	(-)0,707	0
133,71	$ 2_{21}\rangle$	0	0	0	0	(-)0,707	0	0	0	-(+)0,707
134,94	$ 2_{20}\rangle$	0	0	0	0	0,700	0	(-)0,139	0	0,700

Tableau 20 Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations II^r et II^l .

$II^r(l)$		$ JK\rangle$								
E (cm ⁻¹)	$ J_{K_a K_c}\rangle$	$ 00\rangle$	$ 1-1\rangle$	$ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$ 2-2\rangle$	$ 2-1\rangle$	$ 20\rangle$	$ 21\rangle$	$ 22\rangle$
0,00	$ 0_{00}\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
24,11	$ 1_{01}\rangle$	0	(-)0,707	0	0,707	0	0	0	0	0
36,92	$ 1_{11}\rangle$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
41,99	$ 1_{10}\rangle$	0	(-)0,707	0	-0,707	0	0	0	0	0
71,10	$ 2_{02}\rangle$	0	0	0	0	0,557	0	(-)0,615	0	0,557
80,07	$ 2_{12}\rangle$	0	0	0	0	0	0,707	0	(-)0,707	0
95,28	$ 2_{11}\rangle$	0	0	0	0	-0,707	0	0	0	0,707
133,71	$ 2_{21}\rangle$	0	0	0	0	0	(-)0,707	0	-0,707	0
134,94	$ 2_{20}\rangle$	0	0	0	0	(-)0,435	0	-0,788	0	(-)0,435

4.3.3 Symétrie des fonctions d'onde du rotateur asymétrique

Le diagramme de corrélation de la figure 35 ne permet pas seulement d'annoter les états du rotateur asymétrique en terme de $|J_{K_a K_c}\rangle$, mais aussi de classer ces états selon leur propriétés de symétrie. En effet, nous allons voir que la symétrie d'un état $|J_{K_a K_c}\rangle$ peut être déduite des propriétés de symétrie des états $|JKM\rangle$ auxquels il est relié, dans les limites prolate et oblate.

Dans la section 11.2.3 de la référence (94), les auteurs montrent qu'un état $|JKM\rangle$ arbitraire peut être exprimé en fonction de l'état $|J00\rangle$ et des opérateurs d'échelle \hat{J}_l^\pm et \hat{J}_m^\pm , qui augmentent ou diminuent les valeurs de M et K selon le référentiel dans lequel ils agissent. \hat{J}_l^\pm agit dans le référentiel du laboratoire, et \hat{J}_m^\pm dans celui de la molécule. Puisque ces opérateurs d'échelle sont une combinaison linéaire des opérateurs de moments angulaires définis aux équations 4.24 à 4.29, ils sont eux-mêmes fonctions des angles d'Euler. Cela implique qu'en identifiant comment les opérations de symétrie d'un groupe ponctuel

Tableau 21 Composition des états du rotateur asymétrique dans les représentations III^r et III^l .

$III^r(l)$		$ JK\rangle$								
E (cm ⁻¹)	$ J_{K_a K_c}\rangle$	$ 00\rangle$	$ 1-1\rangle$	$ 10\rangle$	$ 11\rangle$	$ 2-2\rangle$	$ 2-1\rangle$	$ 20\rangle$	$ 21\rangle$	$ 22\rangle$
0,00	$ 0_{00}\rangle$	1	0	0	0	0	0	0	0	0
24,11	$ 1_{01}\rangle$	0	-0,707	0	(-)0,707	0	0	0	0	0
36,92	$ 1_{11}\rangle$	0	0,707	0	(-)0,707	0	0	0	0	0
41,99	$ 1_{10}\rangle$	0	0	1	0	0	0	0	0	0
71,10	$ 2_{02}\rangle$	0	0	0	0	-0,656	0	(-)0,375	0	-0,656
80,07	$ 2_{12}\rangle$	0	0	0	0	-0,707	0	0	0	0,707
95,28	$ 2_{11}\rangle$	0	0	0	0	0	(-)0,707	0	-0,707	0
133,71	$ 2_{21}\rangle$	0	0	0	0	0	0,707	0	(-)0,707	0
134,94	$ 2_{20}\rangle$	0	0	0	0	0,265	0	(-)0,927	0	0,265

change l'orientation de la molécule, on peut déduire les propriétés de transformations des opérateurs \hat{J}_l^\pm et \hat{J}_m^\pm sous l'effet de ces mêmes opérations de symétrie. Il devient alors pratique de définir des *rotations équivalentes* aux opérations de symétrie, c'est à dire des rotations moléculaires (des changements des angles d'Euler) qui mènent au même résultat que les opérations de symétrie du groupe ponctuel auquel la molécule appartient.

Pour le rotateur symétrique, les rotations équivalentes sont notées R_α^π et R_z^β . La première de ces opérations définit une rotation de π radians autour d'un axe dans le plan xy faisant un angle α avec l'axe x , la deuxième opération correspond à une rotation de β radians autour de l'axe z . Les auteurs de la référence (94) montrent, à la section 12.2 de leur ouvrage, que les propriétés de transformations d'un état arbitraire $|JKM\rangle$ sont les suivantes :

$$\begin{aligned} R_z^\beta |JKM\rangle &= e^{ik\beta} |JKM\rangle \\ R_\alpha^\pi |JKM\rangle &= (-1)^J e^{-2ik\alpha} |J-KM\rangle \end{aligned} \quad [4.39]$$

Pour un rotateur asymétrique, les rotations équivalentes sont définies comme une rotation de π radians autour de l'un des axes principaux a, b, c . Cela implique à nouveau le choix d'une représentation et les correspondances entre $R_a^\pi, R_b^\pi, R_c^\pi$ et R_α^π, R_z^β sont données au tableau 22 pour les six représentations. On voit que, peu importe la représentation, seulement trois rotations équivalentes différentes sont nécessaires pour décrire les opérations de symétrie du groupe ponctuel C_{2v} . Il s'avère alors pratique de regarder les effets de ces trois rotations équivalentes sur les fonctions $|JKM\rangle$ à l'aide des relations 4.39. On trouve :

$$R_z^\pi \rightarrow (-1)^{|k|} \quad R_0^\pi \rightarrow (-1)^J \quad R_{\pi/2}^\pi \rightarrow (-1)^J (-1)^{|k|} \quad [4.40]$$

On peut alors facilement déduire les propriétés de symétrie pour un état $|JKM\rangle$ arbitraire dans n'importe quelle représentation à l'aide de ces correspondances et du tableau 22.

Tableau 22 Rotations équivalentes aux éléments de symétrie du groupe ponctuel C_{2v} pour les six représentations du rotateur asymétrique. L'identité E est exclue de ce tableau.

Opérations du groupe ponctuel Rotations équivalentes	C_{2b} R_b^π	σ_{ab} R_c^π	σ_{bc} R_a^π
I^r	R_0^π	$R_{\pi/2}^\pi$	R_z^π
I^l	$R_{\pi/2}^\pi$	R_0^π	R_z^π
II^r	R_z^π	R_0^π	$R_{\pi/2}^\pi$
II^l	R_z^π	$R_{\pi/2}^\pi$	R_0^π
III^r	$R_{\pi/2}^\pi$	R_z^π	R_0^π
III^l	R_0^π	R_z^π	$R_{\pi/2}^\pi$

Comme on l'a déjà signalé plus haut, le rotateur prolata correspond à la représentation I , et le rotateur oblate à la représentation III . On peut alors utiliser les types de symétrie de ces représentations pour déduire le type de symétrie d'un état $|J_{K_a K_c}\rangle$ d'un rotateur asymétrique : pour chaque rotation équivalente, on détermine la symétrie (+1) ou l'antisymétrie (-1) de l'état $|JKM\rangle$ dans les représentations I et III . Cela permet de déduire le type de symétrie dans les deux limites, puis en corrélant ces deux limites, on trouve la symétrie de $|J_{K_a K_c}\rangle$.

Un exemple est donné pour $|J_{K_a K_c}\rangle = 1_{01}$. Les tableaux 23 et 24 donnent les symétries des états $|JK\rangle = |10\rangle$ et $|JK\rangle = |11\rangle$ dans les limites oblate et prolata. Pour déterminer la symétrie de $|J_{K_a K_c}\rangle = 1_{01}$ par exemple, on cherche la symétrie commune à $K = 0$ dans la limite prolata (tableau 23) et $K = 1$ dans la limite oblate (tableau 24). La symétrie commune est B_1 , c'est donc la symétrie de l'état $|J_{K_a K_c}\rangle = 1_{01}$.

Tableau 23 Symétrie de l'état $|JK\rangle = |10\rangle$ dans les limites prolata et oblate.

$ JK\rangle = 10\rangle$								
	Prolata (I)				Oblata (III)			
Chiralité	R_b^π	R_c^π	R_a^π	Γ	R_b^π	R_c^π	R_a^π	Γ
r	-1	-1	1	B_1	-1	1	-1	B_2
l	-1	-1	1	B_1	-1	1	-1	B_2

Tableau 24 Symétrie de l'état $|JK\rangle = |1,1\rangle$ dans les limites prolata et oblate.

$ JK\rangle = 1,1\rangle$								
	Prolata (I)				Oblata (III)			
Chiralité	R_b^π	R_c^π	R_a^π	Γ	R_b^π	R_c^π	R_a^π	Γ
r	-1	1	-1	B_2	1	-1	-1	A_2
l	1	-1	-1	A_1	-1	-1	1	B_1

Si on procède de la même manière pour d'autres états du rotateur asymétrique, on se rend compte que la symétrie de ces états ne dépend que de la parité de K_a et de K_c . On peut alors utiliser la *règle de symétrie*

Tableau 25 Règle de symétrie des rotateurs asymétriques.

K_a	K_c	Γ
pair	pair	A_1
pair	impair	B_1
impair	pair	B_2
impair	impair	A_2

des rotateurs asymétriques, résumée au tableau 25. Cette règle permet de déterminer la symétrie d'un état du rotateur asymétrique simplement en examinant la parité de K_a et K_c .

La symétrie de la fonction d'onde rotationnelle ne dépend pas du nombre quantique M , puisque l'espace étant isotrope en l'absence de champs externe, toutes les orientations possibles du moment angulaire sont équivalentes dans le référentiel du laboratoire.

Nous avons vu dans cette section, dédiée au mouvement de rotation, comment les états du rotateur asymétrique sont exprimés dans la base des $|JKM\rangle$, utilisée du point de vue technique pour les calculs, et comment ces mêmes états sont exprimés d'un point de vu plus pratique, dans la base des $|J_{K_a K_c}\rangle$. Nous avons également vu comment classer les états du rotateur asymétrique selon leurs propriétés de symétrie.

Les deux premiers termes de l'équation 4.1, décrivant les mouvements libres de rotation et celui de vibration du centre de masse, ayant été traités, nous passons maintenant au dernier terme de cette équation, soit celui qui couple ces deux mouvements et donne tout son sens au modèle du rotateur confiné.

4.4 Le rotateur confiné

Dans cette section, le dernier terme de l'équation 4.1 est examiné. Nous allons voir comment celui-ci couple les mouvements de translation et de rotation. Puisque les états de l'oscillateur harmonique et du rotateur asymétrique s'expriment tous les deux en fonction de leur moment angulaire, nous allons aussi voir comment spécifier l'état d'un système où deux moments angulaires interagissent et se retrouvent couplés ensemble.

4.4.1 Potentiel de confinement

La forme explicite pour le potentiel de confinement est donnée à l'équation 4.2, qui est répétée ici par commodité.

$$V = \frac{1}{2}k|\vec{R}|^2 = \frac{1}{2}k|(\vec{r} + \vec{dci})|^2 = \frac{1}{2}k(|\vec{r}|^2 + |\vec{dci}|^2 + 2(\vec{r} \cdot \vec{dci})) \quad [4.2]$$

La signification des symboles utilisés dans cette équation est illustrée à la figure 36, où les lettres minuscules θ et ϕ indiquent la position angulaire du centre de masse (CM) de la molécule dans le repère du laboratoire, et les lettres majuscules Θ et Φ décrivent l'orientation du vecteur \vec{dci} .

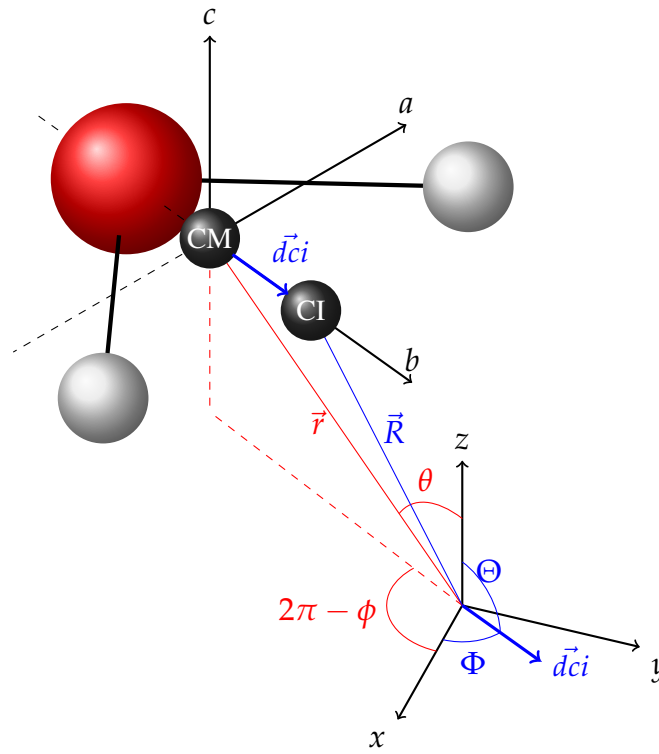


Figure 36 Variables utilisées dans la définition du potentiel de confinement.

Les vecteurs \vec{r} et \vec{dci} peuvent être définis en terme de leur coordonnées sphériques respectives, ce qui permet de réécrire le potentiel de confinement explicitement en terme des variables r, θ, ϕ, Θ et Φ :

$$\vec{r} = r \begin{bmatrix} \sin \theta \cos \phi \\ \sin \theta \sin \phi \\ \cos \theta \end{bmatrix} \quad \vec{dci} = dci \begin{bmatrix} \sin \Theta \cos \Phi \\ \sin \Theta \sin \Phi \\ \cos \Theta \end{bmatrix} \quad [4.41]$$

$$V(r, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \frac{1}{2}k(r^2 + dci^2 + 2rdci(\sin \theta \cos \phi \sin \Theta \cos \Phi + \sin \theta \sin \phi \sin \Theta \sin \Phi + \cos \theta \cos \Theta)) \quad [4.42]$$

Puisque le produit scalaire entre deux vecteurs est minimal quand les deux vecteurs sont antiparallèles, on peut déduire que le potentiel est minimisé quand $\vec{r} = -\vec{dci}$. Cette opération consiste en fait à appliquer l'opérateur parité sur l'un des deux vecteurs pour obtenir les coordonnées du deuxième. En coordonnées sphériques, l'opérateur parité transforme (r, θ, ϕ) en $(r, \pi - \theta, \pi + \phi)$, on a donc la condition $\Phi = \phi + \pi$ et $\Theta = \pi - \theta$ pour que le potentiel soit minimisé. Cette condition peut être vue comme la source du couplage entre la position et l'orientation.

Cette anticorrélation entre les vecteurs position et orientation comme condition de minimisation du potentiel est retrouvée pour d'autres systèmes, comme CO@C₆₀ (206) ou CH₃F dans les matrices de gaz rares (207). D'ailleurs, cette condition apparait également dans les simulations par dynamique moléculaire, avec la distribution du produit scalaire d'orientation. En effet, la figure 18 montre que l'orientation la plus probable, donc, celle qui minimise l'énergie potentielle, correspond à l'alignement antiparallèle des vecteurs position et orientation. Le potentiel de confinement utilisé dans le modèle du rotateur confiné se trouve justifié par ces observations.

Comme nous l'avons vu lors du traitement de l'oscillateur harmonique, les harmoniques sphériques avec $l = 1$ (tableau 15) peuvent servir de fonctions de base pour décrire n'importe quel vecteur en trois dimensions. L'équation 4.21 en est un exemple. De même, la somme de fonctions trigonométriques apparaissant dans l'équation 4.42 peut être décrite par les harmoniques sphériques en remarquant que :

$$Y_1^1(\theta, \phi)Y_1^{-1}(\Theta, \Phi) + Y_1^{-1}(\theta, \phi)Y_1^1(\Theta, \Phi) = -\frac{3}{4\pi} \sin \theta \sin \Theta (\cos \phi \cos \Phi + \sin \phi \sin \Phi) \quad [4.43]$$

$$Y_1^0(\theta, \phi)Y_1^0(\Theta, \Phi) = \frac{3}{4\pi} \cos \theta \cos \Theta \quad [4.44]$$

Le potentiel de confinement peut alors être exprimé en terme des harmoniques sphériques :

$$V(r, \theta, \phi, \Theta, \Phi) = \frac{1}{2}k(r^2 + dci^2 + \frac{4\pi}{3}2rdci(Y_1^0(\theta, \phi)Y_1^0(\Theta, \Phi) - Y_1^1(\theta, \phi)Y_1^{-1}(\Theta, \Phi) - Y_1^{-1}(\theta, \phi)Y_1^1(\Theta, \Phi))) \quad [4.45]$$

Écrire le potentiel en terme des harmoniques sphériques s'avère pratique pour deux raisons, toutes deux liées aux propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan, que nous allons voir par la suite. La première est que, écrit sous cette forme, on voit directement que le potentiel de confinement impose des règles de sélection sur le mélange des nombres quantiques J, l , et sur leurs projections. En effet, nous allons voir que les fonctions d'ondes du rotateur confinée sont séparables, le calcul des éléments de matrice du potentiel implique donc des intégrales angulaires qui sont effectuées séparément sur les angles θ, ϕ et Θ, Φ . Ces

intégrales ont la forme :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left(Y_{l'}^{m'_l}\right)^* (\theta, \phi) Y_1^x(\theta, \phi) Y_l^{m_l}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi \quad [4.46]$$

avec $x = 0, \pm 1$. Les propriétés des coefficients de Clebsch-Gordan permettent de montrer que ces intégrales sont non nulles seulement si $l' = l$ ou $l \pm 1$ et $m'_l = m_l + x$, avec $x = 0, \pm 1$ (2, 136). Les mêmes remarques valent pour J et M_J , quand l'intégration se fait sur Θ et Φ . Le potentiel de confinement autorise donc le couplage entre états respectant les règles de sélection :

$$\Delta J = \Delta l = \Delta M_J = \Delta m_l = 0, \pm 1 \quad [4.47]$$

où le symbole Δ ne désigne pas le changement d'un nombre quantique lorsque qu'un état quantique change (comme lors de l'absorption d'un photon par exemple), mais plutôt la différence entre deux nombres quantiques X et X' de deux états qui sont couplés par le potentiel ($\Delta X = X' - X$). Attention aussi aux égalités, qui servent simplement à exprimer que les mêmes règles de sélection s'appliquent à tous ces nombres quantiques ; elles n'ont pas pour but de dire que lorsque la variation de l'un d'eux est fixée, toutes les autres lui sont égales.

En plus de ces règles de sélection (plus exactement, règles de couplage), il est intéressant d'examiner quelles sont les couples de valeurs M_J/m'_l autorisés par le potentiel. On remarque à l'équation 4.45 que seuls les produits ayant $x = -x$ interviennent dans les produits d'harmoniques sphériques du potentiel, où x fait référence à l'exposant des harmoniques sphériques, comme à l'équation 4.46. Cela signifie que le potentiel couple seulement les états dont les projections des moments angulaires orbitales et rotationnels sont égales et opposées. On peut voir cela comme l'équivalent quantique de la condition de minimisation du potentiel, où, d'un point de vue classique, celui-ci est minimisé quand les vecteurs \vec{r} et \vec{dci} sont antiparallèles. Cela se traduit par un mélange de fonctions d'onde qui doivent avoir des composantes en z opposées pour les moments angulaires rotationnel et orbitaire, afin de minimiser ce potentiel. Étant donnée les règles de sélection sur ΔM_J et Δm_l énoncées à l'équation 4.47, et le fait que le potentiel couple seulement les états répondants au critère $M_J = -m'_l$, on en déduit qu'il existe une règle additionnelle contraignant les variations simultanées de ΔM_J et Δm_l : $\Delta M_J = \Delta m_l$, où, ici, l'égalité sert vraiment à exprimer la contrainte que ces deux quantités doivent être égales. En effet, en posant $\Delta M_J = M'_J - M_J$ et $\Delta m_l = m'_l - m_l$, puis en appliquant les conditions $M_J = -m'_l$ et $M'_J = -m_l$ imposées par le potentiel, on obtient bel et bien $\Delta M_J = -m_l + m'_l = \Delta m_l$. Ainsi, les valeurs de ΔM_J et Δm_l pour deux états couplés ne sont pas indépendantes.

La seconde raison pour exprimer le potentiel en terme des harmoniques sphériques est similaire : les intégrales relatives aux éléments de matrice s'expriment de manière analytiquement exactes dans ce cas.

Les éléments de matrices qui sont forcément nuls sont facilement identifiables, et le calcul des éléments non nuls est facilité par l'existence d'identités mathématiques entre les harmoniques sphériques. Plus de détails sur cet aspect seront donnés lorsque l'implémentation numérique du modèle sera discutée. Une discussion sur l'évaluation des paramètres k et dci apparaissant dans le potentiel est également remise à plus tard.

4.4.2 Couplage de moments angulaires

Comme nous l'avons vu plus haut, il existe deux sources de moment angulaire dans le modèle du rotateur confiné : un moment angulaire rotationnel, J , associé au mouvement de rotation de la molécule confinée, et un moment angulaire orbitalaire, l , associé au mouvement du centre de masse. Ces deux moments angulaires sont couplés l'un à l'autre par le potentiel de confinement que nous venons de décrire, pour donner un moment angulaire total $J + l = \lambda$. Cette situation est analogue à celle d'un électron dans un atome lourd, où le moment angulaire de spin est couplé au moment angulaire orbitalaire par l'interaction spin-orbite.

Quand un couplage existe entre plusieurs moments angulaires, la description complète du système peut se faire selon des représentations différentes, selon la force relative des couplages par rapport aux autres interactions présentes dans le système. Par exemple, dans le cas du rotateur confiné, si le spin nucléaire I était inclut dans le modèle, on pourrait choisir de coupler J et l (couplage rotation-translation dominant) pour donner un moment angulaire total λ , puis de coupler λ avec I ; ou bien de coupler d'abord I et J (couplage spin-rotation dominant) et de coupler la résultante λ à l ; où enfin de coupler I et l (couplage spin-translation dominant) et de coupler la résultante λ à J . Pour continuer l'analogie avec les électrons, on parlerait de représentation LS (auss appelé Russel-Saunders) dans le cas où le couplage spin-orbite est faible par rapport aux interactions électrostatiques entre les électrons, ou de couplage jj si le couplage spin-orbite est plus important que les interactions électrostatiques (2).

Dans le cas présent, où seulement deux moments angulaires interagissent, il existe deux possibilités pour la description complète du système :

- la représentation découplée, $|JM_Jlm_l\rangle$, où l'état du système est donné en fonction des moments angulaires individuels et de leur projections sur un axe de quantification, mais où le moment angulaire total λ n'est pas spécifié (couplage faible);
- la représentation couplée, $|Jl\lambda m_\lambda\rangle$, où les projections individuelles ne sont pas incluses, mais le moment angulaire total et sa projection sont spécifiés (couplage fort).

Ces deux types de représentations sont une conséquence des relations de commutation entre les opérateurs \hat{J} , \hat{J}_z , \hat{l} , \hat{l}_z , $\hat{\lambda}$ et $\hat{\lambda}_z$ qui ne permettent pas de spécifier simultanément les observables correspondants avec

une précision arbitraire (2). Dans la représentation découplée, l'orientation et la magnitude du moment angulaire total λ sont indéterminées et peuvent prendre n'importe quelles valeurs respectant certaines règles, qui sont énoncées plus bas. Ces valeurs dépendent de l'orientation relative entre J et l , le schéma de la figure 37 montre deux possibilités, où, comme à la figure 4 du chapitre 1, la magnitude du moment angulaire total dépend de l'orientation relative des deux moments angulaires composant le système.

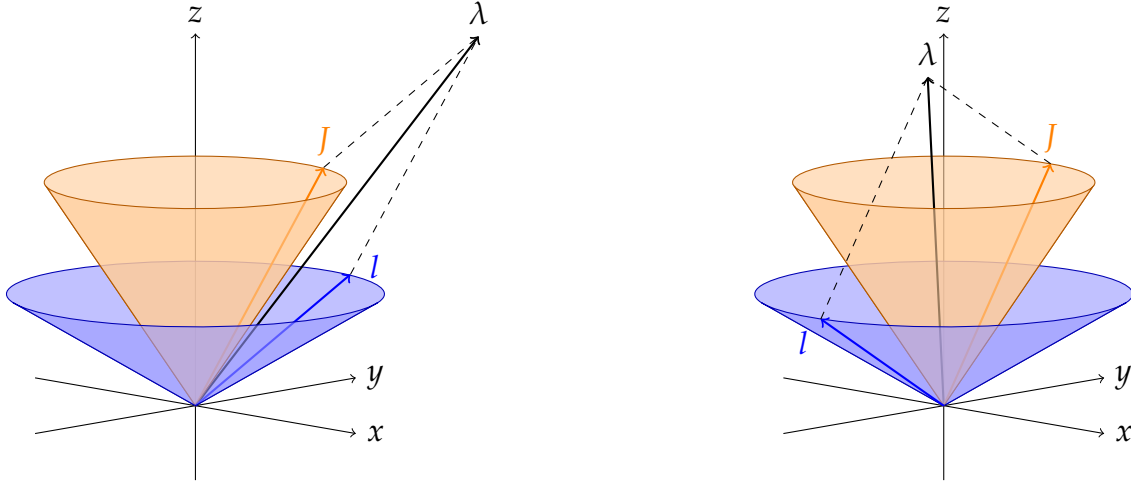


Figure 37 Deux états possibles dans la représentation découplée. Bien que J, l, M_J et M_l soit égaux dans les deux cas, l'orientation du moment angulaire total λ , résultant de l'addition de J et l , est différente. Les cônes servent à représenter l'indétermination des projections de J et l dans le plan xy .

La représentation couplée a l'avantage d'informer sur la magnitude de λ et correspond à une orientation relative bien déterminée entre J et l . En contre partie, les orientations individuelles M_J et m_l sont perdues, comme schématisé à la figure 38.

Que l'on choisisse l'une ou l'autre des représentations, un nombre limité d'états sont possibles. En effet, les valeurs possibles pour λ dépendent des orientations relatives de J et l , mais aussi de leurs normes. L'ensemble de valeurs permises par ces deux contraintes est donné par la série de Clebsch-Gordan (2) :

$$\lambda = J + l, J + l - 1, \dots, |J - l| \quad [4.48]$$

Pour le cas illustré aux figures 37 et 38, on a $J = 2$ et $l = 1$, les valeurs possibles pour λ sont donc de 3, 2 ou 1. Puisque toutes les combinaisons entre M_J et m_l sont possibles pour former λ , il existe $(2J + 1) \cdot (2l + 1) = 5 \cdot 3 = 15$ combinaisons différentes possibles pour former $\lambda = 3, 2$ ou 1. De ces quinze états possibles, sept correspondent à $\lambda = 3$ ($2 \cdot 3 + 1 = 7$), cinq correspondent à $\lambda = 2$ ($2 \cdot 2 + 1 = 5$) et trois correspondent à $\lambda = 1$ ($2 \cdot 1 + 1 = 3$).

Il est possible d'exprimer un état dans la représentation couplée en fonction des états dans la représentation découplée en utilisant la relation de fermeture $\sum_i |i\rangle \langle i| = 1$, avec deux sommes indépendantes sur les

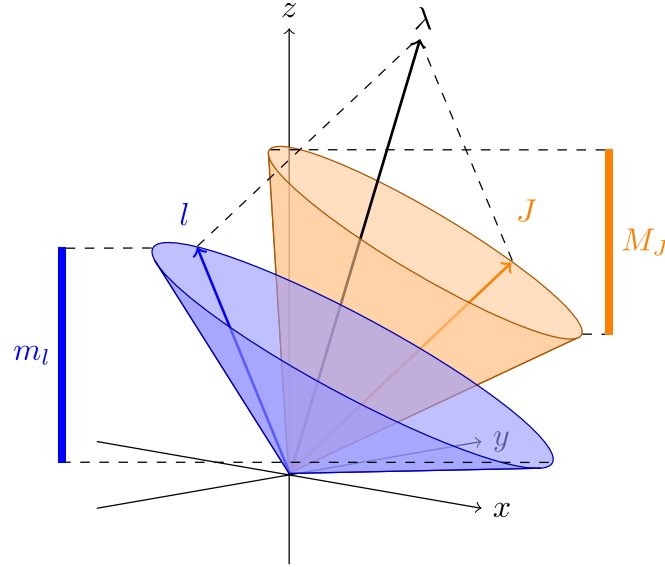


Figure 38 Un état possible dans la représentation couplée. La magnitude de λ est bien définie, mais les valeurs de M_J et m_l sont indéterminées.

valeurs possibles de M_J et de m_l :

$$|Jl\lambda m_\lambda\rangle = \sum_{M_J=-J}^{+J} \sum_{m_l=-l}^{+l} |JM_Jlm_l\rangle \langle JM_Jm_l|Jl\lambda m_\lambda\rangle = \sum_{M_J=-J}^{+J} \sum_{m_l=-l}^{+l} C(M_J, m_l) |JM_Jlm_l\rangle \quad [4.49]$$

On voit que les états dans la représentation couplée peuvent être décrits ou composés à l'aide de combinaisons linéaires sur les M_J et m_l des états dans la représentation découplée, comme pourrait le suggérer la figure 38. Les coefficients de cette combinaison linéaire sont appelés les coefficients de Clebsch-Gordan. Il apparaît clairement dans l'équation 4.49 que ces coefficients correspondent à l'intégrale de recouvrement entre les états couplés et découplés ; on peut alors interpréter les coefficients de Clebsch-Gordan comme la “ressemblance” de l'état $|Jl\lambda m_\lambda\rangle$ avec l'état $|JM_Jlm_l\rangle$.

L'opérateur de moment angulaire total $\hat{\lambda}$ étant défini comme $\hat{\lambda} = \hat{J} + \hat{L}$, on a $\lambda_z = J_z + L_z$ et donc $m_\lambda = M_J + m_l$ (138). Cette relation permet de voir que tous les coefficients de Clebsch-Gordan correspondant à des combinaisons où $M_J + m_l \neq m_\lambda$ seront nuls. Cette observation est la base de la méthode employée pour calculer les coefficients non nuls. Cette méthode, décrite dans la référence (208), consiste à identifier toutes les paires M_J, m_l qui respectent la condition $m_\lambda = M_J + m_l$ et à exprimer la somme de l'équation 4.49 d'une manière qui permet l'utilisation de relations de récursion entre les différents coefficients non nuls. Cette procédure a été implémentée dans une routine python qui permet de calculer les coefficients non nuls pour des couples J et l arbitraires. Un exemple de résultats est montré au tableau 26 pour $J = l = 1$.

On peut montrer que les coefficients de Clebsch-Gordan sont réels (138), ce qui permet d'exprimer

Tableau 26 Coefficients de Clebsch-Gordan pour $J = 1, l = 1$.

		$ M_J m_l\rangle$								
		$ -1 - 1\rangle$	$ -1 0\rangle$	$ 0 - 1\rangle$	$ -1 1\rangle$	$ 0 0\rangle$	$ 1 - 1\rangle$	$ 0 1\rangle$	$ 1 0\rangle$	$ 1 1\rangle$
λ	m_λ	-2	-1		0			1		2
2	-2	1	0	0	0	0	0	0	0	0
	-1	0	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	$\sqrt{1/6}$	$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/6}$	0	0	0
	1	0	0	0	0	0	0	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	0	1
1	-1	0	$\sqrt{1/2}$	$-\sqrt{1/2}$	0	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	$-\sqrt{1/2}$	0	$\sqrt{1/2}$	0	0	0
	1	0	0	0	0	0	0	$-\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$	0
0	0	0	0	0	$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{1/3}$	$\sqrt{1/3}$	0	0	0

simplement la relation inverse de l'équation 4.49 :

$$|JM_J l m_l\rangle = \sum_{\lambda} \sum_{m_\lambda} C(\lambda, m_\lambda) |Jl \lambda m_\lambda\rangle \quad [4.50]$$

Le tableau 26 peut alors être lu par ligne, pour passer de la représentation couplée à la représentation découplée, ou par colonne, pour passer de la représentation découplée à la représentation couplée selon les besoins.

Nous avons vu à la sous-section précédente que le potentiel de confinement impose des règles de sélection sur les mélanges permis pour J , l , et leurs projections. Il en va de même pour λ et m_λ . Puisque le potentiel de confinement n'impose pas de contraintes sur les changements simultanés possibles pour J et l , les valeurs possibles pour $\Delta\lambda$ sont toutes celles qui sont possible étant données les règles sur ΔJ et Δl énoncées à l'équation 4.47. De même, puisque $m_\lambda = M_J + m_l$, et que la condition $\Delta m_l = \Delta M_J$ est imposée par le potentiel, on obtient les règles de sélection pour les mélanges permis, dans la représentation couplée :

$$\Delta J = \Delta l = 0, \pm 1 \quad \Delta\lambda = 0, \pm 1, \pm 2 \quad \Delta m_\lambda = 0, \pm 2 \quad [4.51]$$

4.5 Implémentation numérique du modèle

Dans les pages qui précèdent, nous avons passé en revue chaque élément de l'équation 4.1 : l'oscillateur harmonique, le rotateur asymétrique et le potentiel de confinement. Nous avons vu que les états de l'oscillateur harmonique s'expriment en terme des nombres quantiques n , l et m_l et que les états du rotateur asymétrique sont donnés en terme des nombres quantiques J , K et M_J . Les états du rotateur confiné sont donc construits en prenant le produit direct $|JKM_J n l m_l\rangle = |JKM_J\rangle \otimes |n l m_l\rangle$.

Comme pour le rotateur asymétrique, les solutions au problème du rotateur confiné sont obtenues numériquement, c'est à dire que l'Hamiltonien est écrit sous forme matricielle dans la base $|JKM_J n l m_l\rangle$ puis diagonalisé pour obtenir les états propres du rotateur confiné et les valeurs propres correspondantes. Puisque le potentiel de confinement ne mélange pas les états de spin nucléaire ortho et para, l'Hamiltonien est diagonalisé séparément pour ces deux espèces, en séparant les états rotationnels correspondant à l'isomère para de ceux correspondant à l'isomère ortho.

Le programme informatique utilisé dans le cadre de cette thèse pour évaluer les états propres et vecteurs propres du rotateur confiné n'a pas été écrit par l'auteur, mais fut gracieusement fourni, à l'été 2018, par Dre Yulia Kalugina, alors stagiaire post-doctorale dans l'équipe du professeur Pierre-Nicholas Roy de l'Université de Waterloo. Ce programme, initialement utilisé pour calculer les états liés de HF@C₆₀ (209), correspond bien à nos besoins puisque dans cette étude aussi, le mouvement du centre de masse de HF est décrit par un oscillateur harmonique et isotrope en trois dimensions, et les fonctions d'onde du rotateur symétrique $|JKM_J\rangle$ sont exprimées en terme du complexe conjugué de la matrice \mathfrak{D} de Wigner, c'est-à-dire en terme des harmoniques sphériques. La seule modification à apporter fut donc de remplacer l'Hamiltonien du rotateur symétrique par celui du rotateur asymétrique décrit précédemment.

En introduisant la notation $|a\rangle = |JKM_J n l m_l\rangle$, l'Hamiltonien \hat{H} du rotateur confiné est construit de la manière suivante :

$$\langle a | \hat{H} | a' \rangle = \langle a | \hat{H}_{\text{rot. asym.}} + \hat{H}_{\text{osc. harm.}} + \hat{V} - \frac{1}{2} k r^2 | a' \rangle \quad [4.52]$$

On introduit ici la soustraction de $\frac{1}{2} k r^2$, le terme d'énergie potentielle pour le mouvement du centre de masse, car $\hat{H}_{\text{osc. harm.}}$ et \hat{V} contiennent tous les deux ce terme. Sa soustraction est nécessaire pour éviter de le compter deux fois (209). Puisque que le couplage entre les parties rotationnelle et translationnelle de la

fonction d'onde est inclut dans \hat{V} , on peut écrire :

$$\begin{aligned}
\langle a | \hat{H} | a' \rangle &= \sum_K \langle JKM_J | \hat{H}_{\text{rot. asym.}} | J'K'M'_J \rangle \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \\
&+ \langle nlm_l | \hat{H}_{\text{osc. harm.}} | n'l'm'_l \rangle \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \\
&- \langle nlm_l | \frac{1}{2} k \hat{r}^2 | n'l'm'_l \rangle \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \\
&+ \langle a | \hat{V} | a' \rangle
\end{aligned} \tag{4.53}$$

Les deux premiers termes correspondent simplement aux énergies du rotateur asymétrique et de l'oscillateur harmonique que l'on a vu précédemment.

$$\begin{aligned}
\langle a | \hat{H} | a' \rangle &= E(|J_{K_a K_c} \rangle) \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \\
&+ (2n + l + \frac{3}{2}) \hbar \omega \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} \\
&- \langle nlm_l | \frac{1}{2} k \hat{r}^2 | n'l'm'_l \rangle \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \\
&+ \langle a | \hat{V} | a' \rangle
\end{aligned} \tag{4.54}$$

Le troisième terme correspond à une intégrale radiale sur les fonctions d'onde de l'oscillateur harmonique, qui sont les polynômes de Laguerre généralisés. Ces intégrales peuvent être évaluées analytiquement (209) :

$$\begin{aligned}
\langle nlm_l | \frac{1}{2} k \hat{r}^2 | n'l'm'_l \rangle &= \delta_{JJ'} \delta_{M_J M'_J} \delta_{ll'} \delta_{m_l m'_l} N_{nl} N_{n'l'} \frac{k(-1)^{n+n'}}{8\nu(2\nu)^x} \\
&\times \sum_{i=0}^{n'} \binom{x-y}{\tau+i} \binom{x-y'}{i} \frac{(x+n'-i)!}{(n'-i)!}
\end{aligned} \tag{4.55}$$

où l'on a posé :

$$\begin{aligned}
N_{nl} &= \left(\sqrt{\frac{2\nu^3}{\pi}} \frac{2^{n+2l+3} n! \nu^l}{(2n+2l+1)!!} \right)^{1/2} & \nu &= \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \omega}{2\hbar} \\
x &= \frac{l+l'+3}{2} & y &= l + \frac{1}{2} & \tau &= n - n'
\end{aligned}$$

et où les coefficient binomiaux sont écrits sous leur forme compacte :

$$\binom{x-y}{\tau+i} = \frac{(x-y)!}{(\tau+i)! ((x-y) - (\tau+i))!}$$

Ces intégrales radiales apparaissent aussi dans le quatrième et dernier terme $\langle a | \hat{V} | a' \rangle$ de l'équation 4.53, où les mêmes expressions sont utilisées.

Le terme du potentiel de confinement implique, en plus des intégrales radiales, des intégrales angulaires sur les coordonnées θ et ϕ de la position du centre de masse, et sur les coordonnées Θ et Φ de l'orientation du vecteur \vec{dci} (voir figure 36). Lorsque la partie rotationnelle de la fonction d'onde (Θ, Φ) , la composante angulaire du mouvement du centre de masse (θ, ϕ) , et le potentiel de confinement (voir l'équation 4.45) sont exprimés sous la forme d'harmoniques sphériques, on peut utiliser l'identité suivante pour évaluer analytiquement les intégrales angulaires (138) :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l_1}^{m_{l_1}} Y_{l_2}^{m_{l_2}} Y_{l_3}^{m_{l_3}} \sin \theta d\theta d\phi = \sqrt{\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)(2l_3+1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_{l_1} & m_{l_2} & m_{l_3} \end{pmatrix} \quad [4.56]$$

On a utilisé ici la lettre l pour désigner un moment angulaire quelconque, qui peut désigner à la fois le nombre quantique l pour le mouvement de translation, J pour le mouvement de rotation, ou une des harmoniques sphériques du potentiel. Les termes entre parenthèses sont les symboles 3-j, couramment utilisés pour exprimer les coefficients de Clebsch-Gordan et définis selon (138) :

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_{l_1} & m_{l_2} & m_{l_3} \end{pmatrix} = (-1)^{l_1-l_2-m_{l_2}} (2l_2+1)^{-1/2} \langle l_1 m_{l_1} l_2 m_{l_2} | l_1 l_2 l_3 - m_{l_3} \rangle \quad [4.57]$$

Toutes les intégrales angulaires pour les éléments de matrice du potentiel de confinement peuvent être évaluées de cette manière, en prenant soin de ne pas inverser les coordonnées θ, ϕ pour la position du centre de masse, et Θ, Φ pour l'orientation du vecteur \vec{dci} .

Nous avons ainsi en main tous les éléments requis pour calculer les éléments de matrice nécessaires à la construction de l'Hamiltonien. L'évaluation numérique de ces éléments de matrice, ainsi que la diagonalisation de l'Hamiltonien résultant, sont assez facilement gérés par le programme fourni par Dre Yulia Kalugina. Puisque le code source (C++) nous à été fourni, nous avons pu modifier ce programme pour ajuster ou modifier les paramètres selon nos besoins. Il faut distinguer ici les paramètres physiques du modèle des paramètres numériques utilisés pour la construction et la diagonalisation de l'Hamiltonien. Les paramètres physiques incluent par exemple la distribution de masse du rotateur, ses constantes rotationnelles et les valeurs de k et dci ; une discussion de ces paramètres est effectuée dans la partie du chapitre présentant les résultats. Le paramètre numérique important est la taille de la base utilisée pour

construire l'Hamiltonien, qui détermine la taille de la matrice et par conséquent le niveau de convergence, la précision et l'exactitude des valeurs numériques des valeurs propres et des coefficients des vecteurs propres obtenus après diagonalisation. En principe, cette matrice devrait être de taille infinie pour inclure toutes les valeurs possibles de J , n et l . En pratique, cela n'est évidemment pas possible et les valeurs utilisées sont restreintes à un ensemble de taille finie, il faut donc s'assurer d'utiliser une base de taille adéquate pour obtenir des résultats convergés, qui sont équivalents au cas idéal utilisant une base de taille infinie. Notons que seule les valeurs de J , n et l sont nécessaires pour définir la taille de la base puisque les valeurs des trois autres nombres quantiques K , M_J et m_l sont dépendantes des valeurs de J et l .

Les énergies des huit premiers niveaux (quatre pour para et quatre pour ortho) en fonction de la taille de la base sont présentées à la figure 39. La taille de la base est identifiée par le ket $|J_{\max}n_{\max}l_{\max}\rangle$ donnant les valeurs maximales de J , n et l utilisées pour construire l'Hamiltonien. Ces huit niveaux seulement sont montrés car ce sont les niveaux inférieurs à $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, la gamme d'énergies qui nous intéresse ici. Les constantes rotationnelles de la molécule en phase gazeuse pour H_2^{16}O et les paramètres déterminés par Ceperkus (131) ($k = 4 \text{ J.m}^{-2}$ et $dci = 0.1025 \text{ Å}$) ont été utilisés.

On voit qu'augmenter la valeur de n au delà de 1, la valeur de J au delà de 2 et la valeur de l au delà de 3 n'apportent pas d'améliorations notables pour la convergence des calculs d'énergie de ces niveaux. Cette différence entre les valeurs de n et l , deux nombres quantiques décrivant tous les deux l'oscillateur harmonique, vient du fait que les états correspondants à des excitations radiales du centre de masse, dont la population est donnée par n , sont deux fois plus hauts en énergie que les états correspondants à des excitations angulaires (voir l'équation 4.19). Pour les niveaux les plus bas en énergie, montrés à la figure 39, augmenter n au delà de 2, ou même de 1, n'apporte pas d'amélioration. Le même raisonnement tient pour les valeurs de J supérieures à 2 et les valeurs de l supérieures à 3. La base $|J_{\max}n_{\max}l_{\max}\rangle = |324\rangle$ a été choisie car elle permet d'atteindre une convergence des niveaux énergétiques en un temps raisonnable, inférieur à deux minutes.

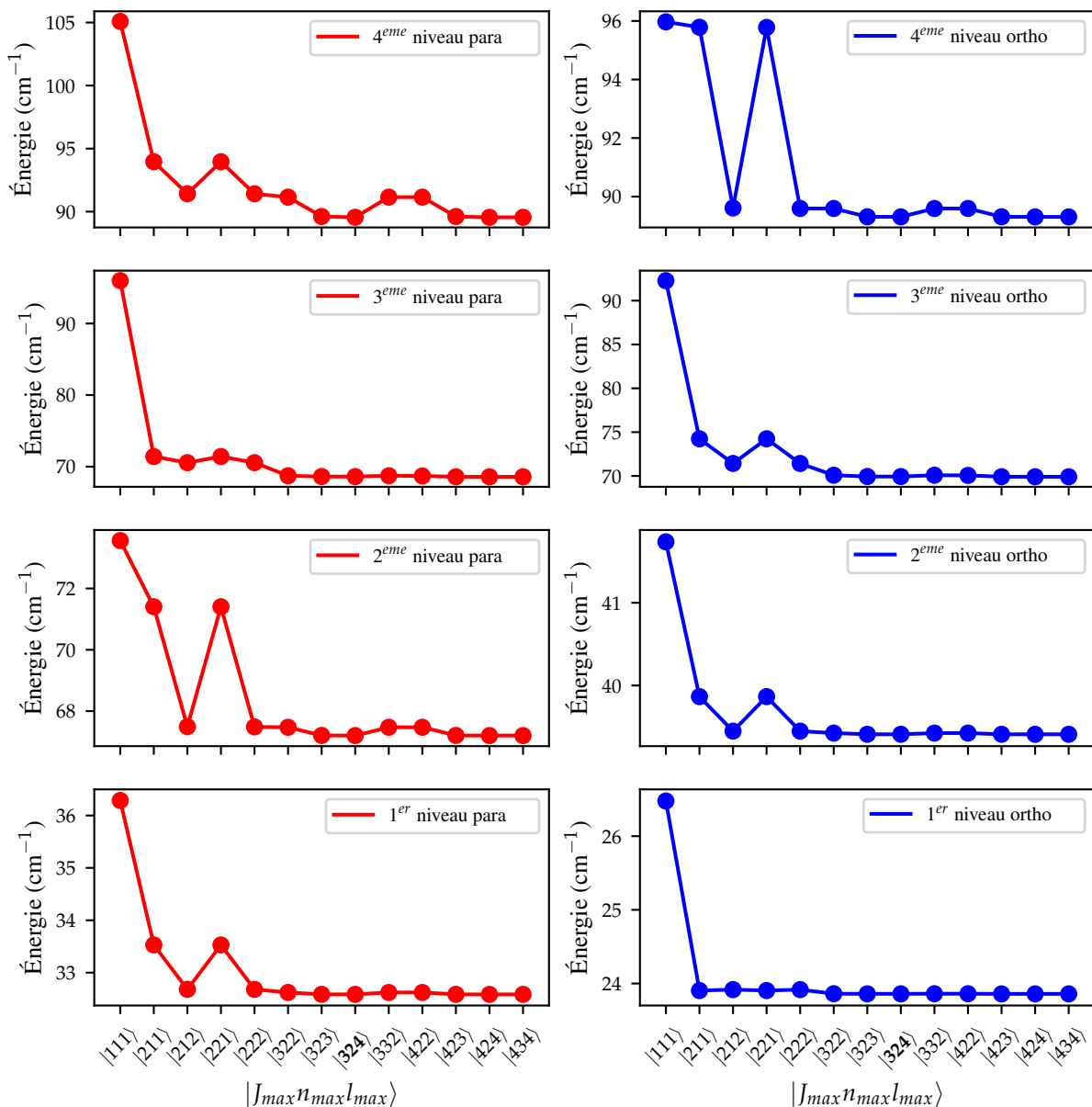


Figure 39 Huit premiers niveaux d'énergie du rotateur confiné en fonction de la taille de la base utilisée. Les niveaux para sont à gauche en rouge, et les niveaux ortho sont en bleu, à droite. Les constantes rotationnelles de la molécule libre en phase gazeuse (92) et les paramètres $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$ et $dci = 0.1025 \text{ Å}$ (131) ont été utilisés.

4.6 Résultats

Les résultats obtenus avec le modèle du rotateur confiné sont présentés dans cette section. Les effets des paramètres k et dci sur les niveaux d'énergie sont d'abord présentés. Nous présentons ensuite les éléments de matrice relatifs au potentiel de confinement pour montrer comment ceux-ci mélangent différents états rotationnels. Enfin, les effets isotopiques sont discutés.

4.6.1 Diagramme d'énergie rotranslationnelle

Lorsque $dci = 0$ Å, le centre d'interaction coïncide avec le centre de masse, et le diagramme d'énergie rotationnelle de la molécule d'eau libre en phase gazeuse est alors retrouvé. Cependant, en plus des niveaux rotationnels indiqués en rouge pour les niveaux para et en bleu pour les niveaux ortho, les niveaux translationnels (LO), dûs à la quantification du mouvement du centre de masse, s'ajoutent au diagramme rotationnel. Ces niveaux d'énergie sont indiqués en vert à la figure 40. La valeur de k utilisée est de 4 J.m^{-2} , la valeur utilisée par Ceponkus (131).

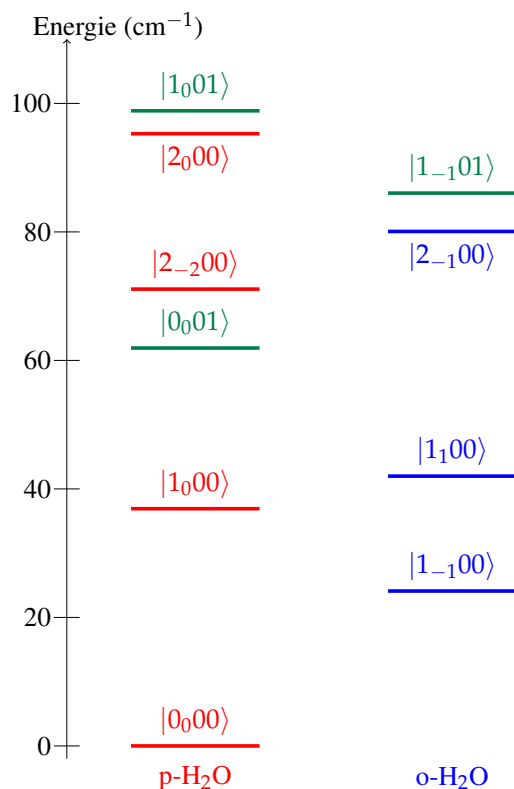


Figure 40 Diagramme d'énergie rotranslationnel à $dci = 0$ et $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$. Les niveaux sont identifiés par $|J_{\tau}nl\rangle$, voir le texte pour les explications.

Chaque niveau est identifié par le ket $|J_\tau nl\rangle$, où $\tau = K_a - K_c$. En principe, puisque le rotateur confiné possède six degrés de liberté, six nombres quantiques sont requis pour spécifier complètement son état. Cependant, puisque plusieurs états peuvent avoir la même énergie, les niveaux d'énergie peuvent être identifiés de manière unique avec ces quatre nombres quantiques, et chacun de ces niveaux est dégénéré $(2J+1)(2l+1)$ fois (attention toutefois, τ , tout comme K_a et K_c n'est pas véritablement un nombre quantique mais plutôt une étiquette). Ces désignations ne sont strictement exactes qu'en l'absence de couplage, soit à $dci = 0$, mais seront tout de même utilisées par la suite pour identifier les niveaux lorsque $dci \neq 0$.

Effet du paramètre k

Comme nous l'avons signalé dans la section dédiée à l'oscillateur harmonique, le premier niveau excité de l'oscillateur est un niveau avec $n = 0$ et $l = 1$. La position de cet état excité dans le diagramme d'énergie rotranslationnelle est fortement influencée par la valeur de k , comme le montre la figure 41. À $dci = 0$, les niveaux rotationnels (plus exactement, les niveaux rotranslationnels avec $n = l = 0$) ne sont pas affectés par les variations de k puisque le couplage entre la rotation et la translation est "éteint".

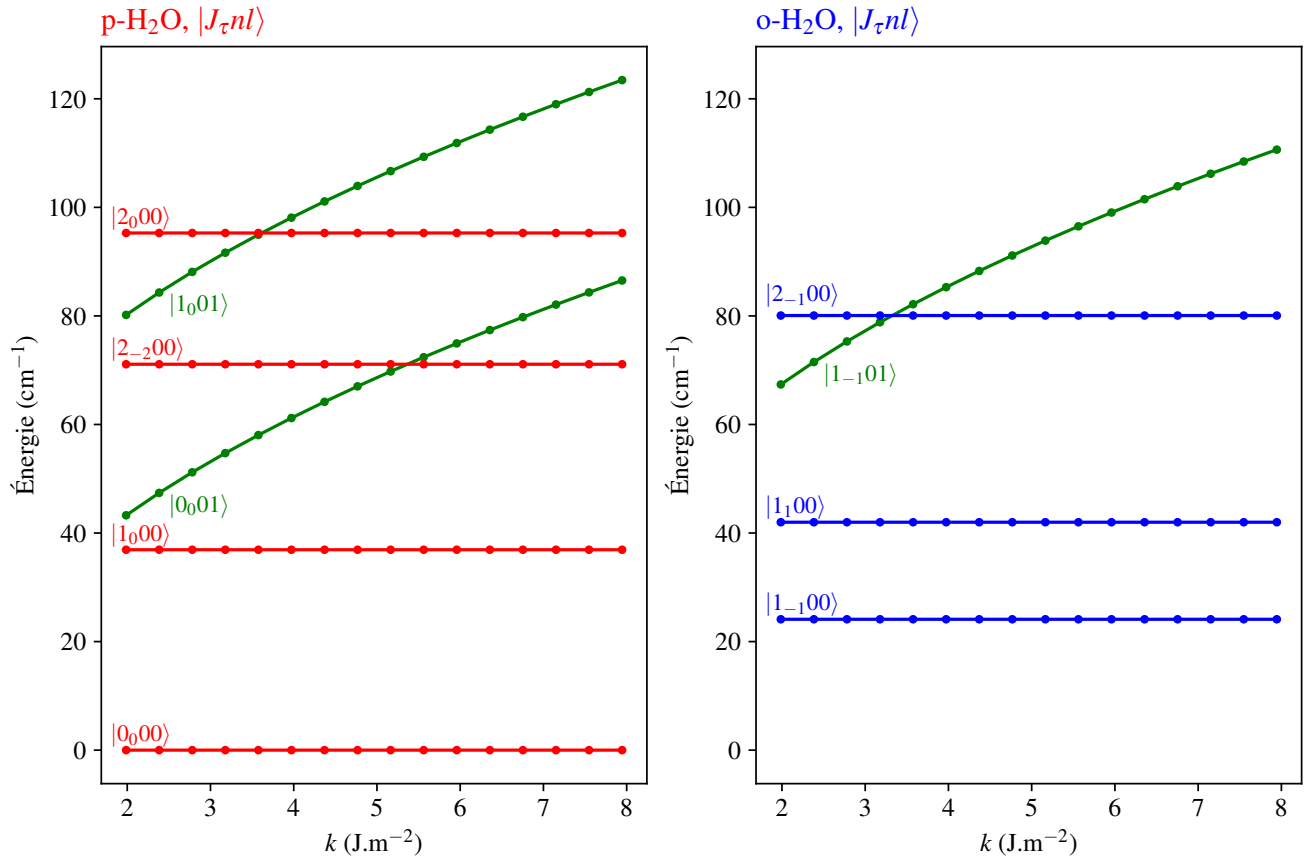


Figure 41 Influence du paramètre k sur les niveaux d'énergie rotranslationnels, à $dci = 0$ Å.

Cette figure nous révèle que le milieu de confinement, dont la valeur de k dépend, peut influencer le mélange des états rotranslationnels de manière assez importante. En effet, la théorie des perturbations nous apprend que si des fonctions d'onde se mélangent lorsqu'une perturbation est appliquée, le mélange est d'autant plus fort que la différence d'énergie entre les états non perturbés est faible (2). On voit à la figure 41 qu'en modifiant la valeur de k , on peut rapprocher ou éloigner certains niveaux d'énergie et par conséquent, augmenter ou diminuer le mélange entre les états correspondants si ceux-ci sont couplés par la perturbation induite lorsque dci est non nul. Cette observation est une première piste pour comprendre les effets de matrices sur les spectres rovibrationnels et sur la cinétique de conversion des isomères de spin nucléaire.

Effet du paramètre dci

Contrairement au paramètre k , le paramètre dci ne module pas simplement la position des niveaux d'énergie de l'oscillateur harmonique, il permet aussi de contrôler quantitativement le couplage entre les degrés de liberté rotationnel et translationnel. En d'autres mots, plus dci augmente, plus la perturbation du diagramme rotranslationnel par rapport à la phase gazeuse est importante, comme on peut le voir à la figure 42.

Plusieurs aspects de cette figure sont à soulever. Premièrement, la répulsion entre certains niveaux d'énergie est évidente. Deux exemples sont indiqués par les doubles flèches noires à la figure 42. Cette répulsion des niveaux d'énergie est typique d'un couplage existant entre les états correspondants (2). La théorie des perturbations nous fournit un cadre intéressant pour comprendre ce genre d'observation. On peut montrer que, pour un système à deux états, couplés l'un à l'autre par une perturbation, la répulsion des niveaux d'énergie varie avec la force de la perturbation selon l'équation suivante (2) :

$$E_{\pm} = \frac{1}{2} (E_1^{(0)} + E_2^{(0)}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(E_2^{(0)} - E_1^{(0)})^2 + 4|H_{12}^{(1)}|^2} \quad [4.58]$$

où $E_i^{(0)}$ est l'énergie de l'état i en l'absence de perturbation, $|H_{12}^{(1)}|$ est le module de l'élément de matrice de l'Hamiltonien couplant les états 1 et 2, et où l'indice \pm désigne le niveau qui monte en énergie, et celui qui descend en énergie, respectivement. Une comparaison entre les niveaux d'énergie obtenus avec cette expression et ceux obtenus avec le modèle du rotateur confiné, pour les niveaux para $|0_001\rangle$ et $|1_000\rangle$ est faite à la figure 43. Pour tracer la courbe en noir de cette figure, nous avons posé $|H_{12}^{(1)}| = c \cdot dci$ où c est une simple constante de proportionnalité ajustable (voir l'équation 4.45).

Cette figure nous montre que dans l'intervalle de valeurs utilisées pour dci , nous sommes dans un régime où la théorie des perturbations peut être utilisée pour interpréter les résultats du modèle. En effet, cette méthode d'approximation est fiable seulement quand l'Hamiltonien du système (le rotateur confiné) est

assez proche d'un Hamiltonien connu et que l'on peut résoudre (les Hamiltoniens du rotateur asymétrique et de l'oscillateur harmonique pris indépendamment l'un de l'autre). Le bon accord entre les données du modèle et les résultats de l'approximation 4.58 confirme que nous sommes dans un tel régime. Il faut cependant préciser que l'approximation d'un système à deux états, pour laquelle l'équation 4.58 est obtenue, n'est pas valide dans le cas où plus que deux états interagissent ensemble, comme cela semble être le cas pour les niveaux plus hauts en énergie montrés à la figure 42. Dans ce cas, il faut utiliser les équations pour un système à plusieurs niveaux. Nous reviendrons sur ce point quand le mélange des fonctions d'onde sera discuté.

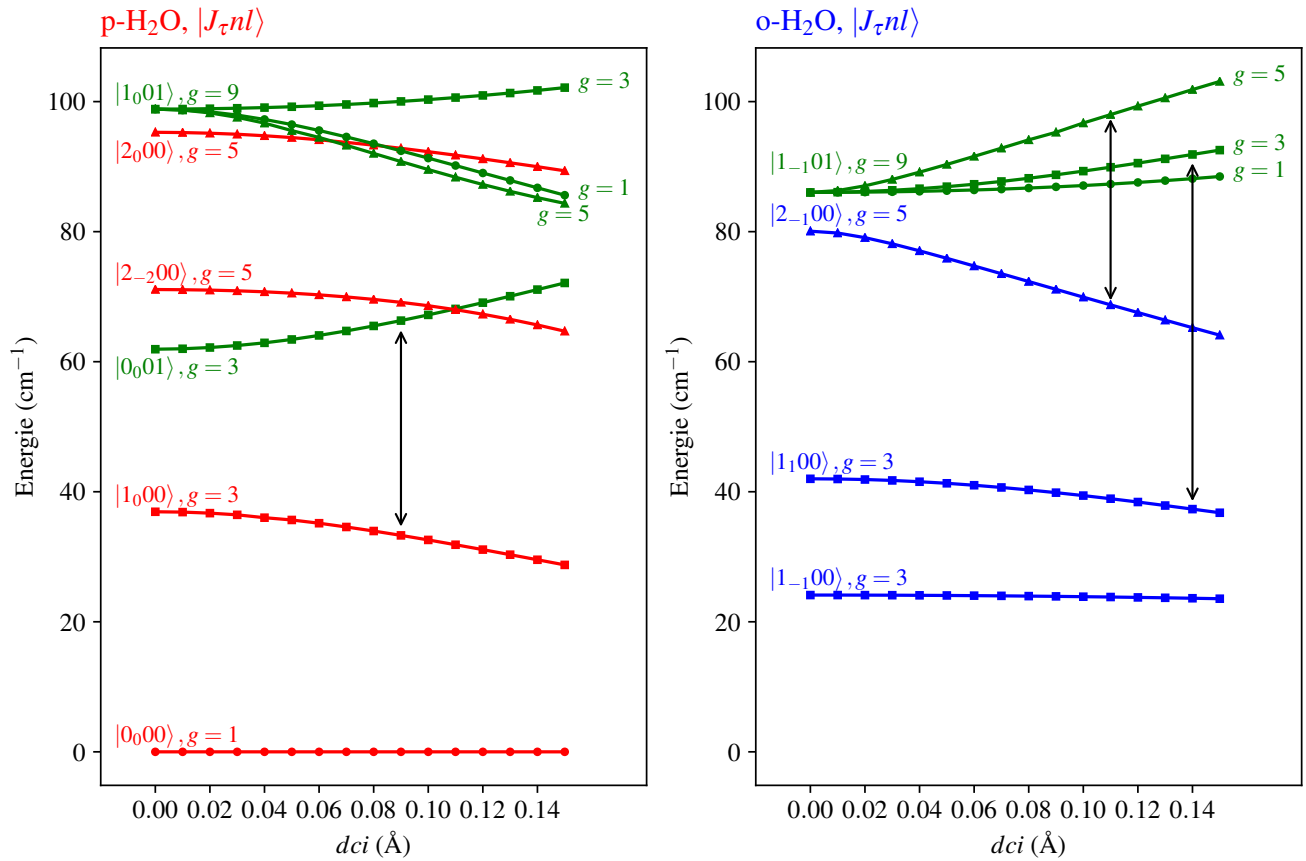


Figure 42 Influence du paramètre dci sur les niveaux d'énergie rotranslationnels à $k = 4 \text{ J.m}^{-2}$. Les symboles sur chaque courbe indiquent la dégénérescence g des niveaux telle qu'indiquée à côté du ket correspondant. Les doubles flèches noires montrent des exemples de répulsions entre certaines paires de niveaux énergétiques.

Le deuxième point à soulever concernant la figure 42 est la levée de dégénérescence pour les niveaux $|1_001\rangle$ et $|1_{-1}01\rangle$ observée quand la valeur de dci passe de zéro à une valeur non nulle. Cette levée de dégénérescence résulte du fait que tous les états ayant initialement la même énergie, à $dci = 0 \text{ Å}$, ne sont pas tous couplés aux mêmes états montrés sur le diagramme d'énergie. Les états du niveaux $|1_001\rangle$

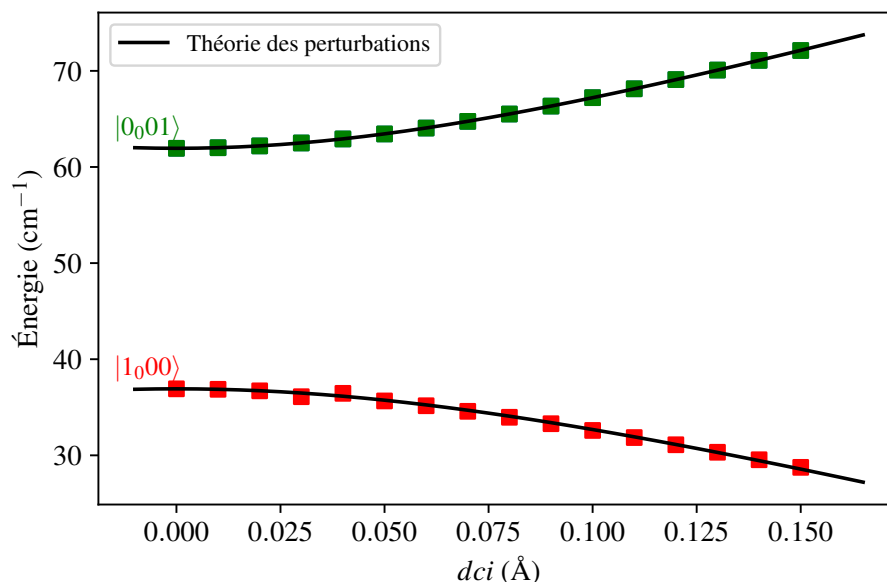


Figure 43 Comparaison entre les niveaux d'énergie obtenus avec le modèle du rotateur confiné (carrés rouges et verts) et la théorie des perturbations pour les niveaux $|0_001\rangle$ et $|1_000\rangle$.

dégénérés cinq fois et une fois par exemple, sont couplés à des états d'énergies supérieures à 100 cm^{-1} n'apparaissant pas sur le diagramme, ce qui a pour conséquence la déviation vers le bas que l'on observe.

Une observation similaire a été faite dans le passé pour la molécule d'hydrogène, et ses isotopomères, encapsulées dans une molécule de C_{60} (210, 211). Dans ces études, le potentiel d'interaction est, comme ici, exprimé en fonction de la position \vec{r} du centre de masse, et de l'orientation Θ, Φ de l'axe moléculaire. Ce potentiel est calculé comme une somme d'interactions binaires entre les atomes d'hydrogène de H_2 et chaque atome de carbone de C_{60} , mais les auteurs ont néanmoins utilisé le formalisme de l'oscillateur harmonique en trois dimensions et celui du rotateur symétrique pour interpréter leur résultats. La levée de dégénérescence pour $J = l = 1$ en niveaux dégénérés une fois, trois fois et cinq fois constatée dans ces études fut attribuée au couplage entre J et l , donnant naissance à des états avec un moment angulaire total pouvant prendre les valeurs de $\lambda = 0, 1$ ou 2 , d'énergies différentes.

Cette différence d'énergie fut l'objet d'une nouvelle étude, en 2016, utilisant la théorie des perturbations pour comprendre intuitivement ce phénomène (212). Les auteurs montrèrent alors que le vecteur position et l'axe moléculaire sont proches d'un arrangement parallèle quand $\lambda = 0$, proche d'un arrangement perpendiculaire quand $\lambda = 1$ et entre ces deux cas limites quand $\lambda = 2$. Étant donné que dans le cas de $\text{H}_2@C_{60}$, le terme de perturbation est proportionnel à $3 \cos^2 \alpha - 1$ (212), où α représente l'angle entre le vecteur position et l'axe moléculaire, qui est minimum à $\alpha = 90^\circ$ et maximum à $\alpha = 0^\circ$, les auteurs expliquèrent qualitativement le fait que les états avec $\lambda = 1$ soient plus bas en énergie que les états avec $\lambda = 2$, et que l'état avec $\lambda = 0$ soit le plus haut en énergie.

Les mêmes études furent répétées pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, et les ordres $E(g=3) < E(g=5) < E(g=1)$ pour o- H_2O ($|J_\tau\rangle = |1_{-1}\rangle$), et $E(g=1) < E(g=3) < E(g=5)$ pour p- H_2O furent trouvés lors de la levée de dégénérescence (213). Cependant, l'explication ne peut pas être aussi simple dans le cas de H_2O que dans le cas de H_2 . En effet, pour H_2 , un rotateur linéaire, le moment angulaire rotationnel J est toujours perpendiculaire à l'axe internucléaire (le nombre quantique K des rotateurs symétriques est toujours égal à zéro dans le cas particulier des rotateurs symétriques linéaires). On peut alors facilement faire le lien entre l'orientation de la molécule, et l'orientation du moment angulaire rotationnel. Pour H_2O cependant, le moment angulaire rotationnel n'est pas forcément perpendiculaire à l'axe de quantification, de telle sorte que le lien entre orientation du moment angulaire J et orientation de la molécule ne peut pas être fait. Il est cependant légitime de penser que ce qui est observé ici provient globalement du même phénomène, c'est-à-dire de la différence d'énergie potentielle entre différentes orientations relatives possibles de J et de l , face au terme en cosinus du produit scalaire de la perturbation.

Si une explication intuitive d'ordre géométrique permettant de justifier l'ordre des niveaux d'énergie ne peut pas être apportée ici, la levée de dégénérescence peut néanmoins être comprise de manière assez générale. Pour une équation aux valeurs propres, des fonctions propres dégénérées sont reliées entre elle par une opération de symétrie du groupe auquel l'Hamiltonien appartient (214). Lorsqu'une perturbation supprime cette opération de symétrie, il apparaît une levée de dégénérescence. C'est ce qu'on observe quand $J = l = 1$ et $dci \neq 0$. En effet, en l'absence de perturbation, à $dci = 0$, l'Hamiltonien est totalement symétrique puisqu'il s'agit simplement de la somme de l'Hamiltonien de l'oscillateur harmonique et du rotateur asymétrique, tous les deux invariants par rotation. Cependant, lorsque $dci \neq 0$, cette symétrie est réduite par le fait que toutes les orientations (Θ, Φ) du vecteur \vec{dci} ne sont plus équivalentes, pour une position donnée (θ, ϕ) du centre de masse, comme nous l'avons vu à la figure 36. On peut faire l'analogie avec les effets Stark ou Zeeman, où certains états rotationnels sont stabilisés ou déstabilisés en présence d'un champs électromagnétique externe, qui impose une orientation privilégiée. La différence majeure ici vient du fait que c'est l'orientation du rotateur *par rapport à sa position* dans la cavité qui est importante, et non pas l'orientation par rapport à un axe immobile dans le référentiel du laboratoire. Cette levée de dégénérescence n'apparaît pas quand J ou l sont nuls car dans ce cas, les fonctions d'ondes sont totalement symétriques, et aucune position ou orientation n'est privilégiée.

Après avoir discuter du diagramme énergétique et du comportement des niveaux d'énergie, nous allons maintenant nous intéresser explicitement aux couplages possibles entre les fonctions d'onde du rotateur confiné qui sont à l'origine de l'allure de ce diagramme.

4.6.2 Éléments de matrice du potentiel de confinement

Avant de commencer la discussion sur les éléments de matrice, il est bon de rappeler que l'un des objectifs principaux de cette thèse est d'expliquer comment la conversion des ISN en matrice peut avoir lieu à des températures où seuls les états rotationnels fondamentaux ortho et para sont occupés. En effet, cette observation est inexplicable dans le cadre du modèle de relaxation quantique car nous avons vu à la sous-section 2.3.2 qu'il n'existe aucun couplage entre ces deux états. Les données expérimentales revues au chapitre 2 montrent clairement que l'isolation en matrice a un impact sur les états rotationnels, on peut alors formuler l'hypothèse que le confinement doit, d'une manière ou d'une autre, permettre le couplage entre les états rotationnels ortho et para fondamentaux. Grâce à l'approche théorique employée ici, nous avons un accès direct à la composition des fonctions d'onde du rotateur confiné, puisque celle-ci est donnée par les coefficients des vecteurs propres obtenus après diagonalisation de l'Hamiltonien. Cependant, la représentation des états du rotateur confiné n'est pas chose aisée, notamment à cause du couplage entre les différents moments angulaires qui nécessitent de choisir la représentation couplée ou découplée, ou encore parce que la nature même du rotateur asymétrique fait en sorte que chacun de ses états s'exprime lui-même comme une somme sur les états du rotateur symétrique. Cette sous-section a pour but de représenter, de la manière la plus claire possible, comment les fonctions d'onde se mélangent sous l'effet du confinement, étape essentielle à la proposition d'un nouveau mécanisme de conversion. Nous verrons que les résultats obtenus quant à la nature des états couplés correspond bel et bien aux règles de sélections énoncées aux équations 4.47 et 4.51.

Comme nous l'avons vu avec l'équation 4.58, la répulsion entre différents niveaux d'énergie provient des éléments de matrice hors diagonaux $H_{ij}^{(1)}$ non nuls entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$. Cette variation dans les niveaux d'énergie est une conséquence de la variation de la composition des états correspondants. Là encore, la théorie des perturbations est un outil d'interprétation bien utile car elle donne la composition d'un état $|i\rangle^{(1)}$ en présence de la perturbation en fonction des états $|j\rangle^{(0)}$ en l'absence de perturbation (2) :

$$|i\rangle^{(1)} = |i\rangle^{(0)} + \sum_{i \neq j} \frac{H_{ij}^{(1)}}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} |j\rangle^{(0)} = |i\rangle^{(0)} + \sum_{i \neq j} c_{ij} |j\rangle^{(0)} \quad [4.59]$$

Nous voyons que le mélange des fonctions d'onde dépend de deux facteurs : la proximité énergétique des états $|i\rangle^{(0)}$ et $|j\rangle^{(0)}$ en l'absence de perturbation ($E_i^{(0)} - E_j^{(0)}$), comme nous l'avons déjà vu, et l'amplitude de l'élément de matrice $H_{ij}^{(1)}$ qui couple les états $|i\rangle^{(0)}$ et $|j\rangle^{(0)}$. Il est important ici de faire la distinction entre le *couplage* des fonctions d'onde, représenté par $H_{ij}^{(1)}$, et le *mélange* des fonctions d'onde, qui est le ratio entre $H_{ij}^{(1)}$ et la différence d'énergie pour le système non perturbé, représenté par c_{ij} dans l'équation 4.59.

Avec le modèle du rotateur confiné, nous avons un accès direct aux éléments de matrice $H_{ij}^{(1)}$. On peut alors voir quels états sont couplés entre eux par la perturbation créée par le potentiel de confinement. La nature des couplages permis à déjà été anticipée en examinant la forme du potentiel pour déduire des règles de sélection. Ces règles sont confirmées en examinant la composante de la matrice Hamiltonienne qui provient du dernier terme de l'équation 4.53, le potentiel de confinement, avant diagonalisation. Une représentation graphique de cette matrice est donnée à la figure 44.

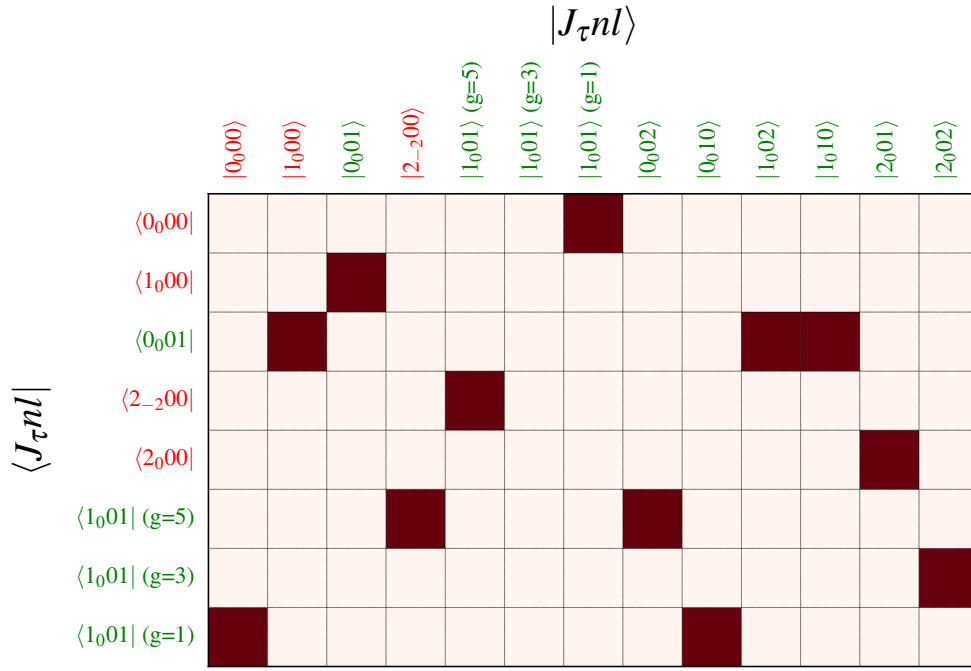


Figure 44 Éléments de matrice V_{ij} non nuls entre les états du rotateur confiné pour l'isomère para.

Sur cette figure, chaque ligne et chaque colonne représente un état du rotateur confiné pour l'isomère para. Les lignes correspondent aux niveaux énergétiques de la figure 42, les colonnes représentent certains états jusqu'à $J = 2$ et $l = 2$ avec lesquels les états de chaque ligne sont couplés. Si une case de la matrice est coloriée en rouge foncé, alors cet élément de matrice est non nul et il existe un couplage entre les états correspondants. On voit par exemple que les niveaux $|0_01\rangle$ et $|1_00\rangle$, dont la répulsion est soulignée par une double flèche noire à la figure 42, sont bel et bien couplés par le potentiel de confinement. Toutes les cases coloriées sont cohérentes avec les règles de sélection établies précédemment à l'équation 4.47.

Un fait d'importance majeure est révélé à la figure 44 : le couplage de plusieurs états du rotateur confiné ayant pour composante rotationnelle l'état rotationnel fondamental $|J_\tau\rangle = |0_0\rangle$, avec des états ayant la composante rotationnelle du premier état rotationnel excité $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$. Ces deux composantes rotationnelles sont couplées ensemble par au moins quatre éléments de matrice différents :

$$\begin{array}{ll}
— \langle 0_0 00 | \hat{V} | 1_0 01 (g = 1) \rangle \text{ (1}^{\text{ère}} \text{ ligne)} & — \langle 1_0 01 (g = 5) | \hat{V} | 0_0 02 \rangle \text{ (6}^{\text{ème}} \text{ ligne)} \\
— \langle 1_0 00 | \hat{V} | 0_0 01 \rangle \text{ (2}^{\text{ème}} \text{ et 3}^{\text{ème}} \text{ lignes)} & — \langle 1_0 01 (g = 1) | \hat{V} | 0_0 10 \rangle \text{ (8}^{\text{ème}} \text{ ligne)}
\end{array}$$

Ces couplages en particulier sont importants car ils ouvrent la possibilité d'un mélange entre les fonctions d'onde de l'état rotationnel fondamental para $|0_0\rangle$, pour lequel le couplage à des états ortho via l'interaction de spin-rotation est strictement interdit, avec l'état rotationnel para $|1_0\rangle$, qui lui est couplé à l'état ortho fondamental $|1_{-1}\rangle$ par le couplage spin-rotation (Figure 10). Autrement dit, le mélange des fonctions d'onde rotationnelles sous confinement, rendu possible par le couplage rotation-translation, ouvre la possibilité de nouveaux canaux de conversion entre les états de spin nucléaires ortho et para fondamentaux, un processus qui est strictement interdit en phase gazeuse. Nous étudions en détails les éléments de matrice qui couplent ces deux états rotationnels dans les pages qui suivent.

Éléments de matrice dans la représentation découplée

Jusqu'à maintenant, les niveaux énergétiques ont été identifiés par les kets $|J_\tau nl\rangle$. Cependant, nous avons vu dans les sections sur le rotateur asymétrique et l'oscillateur harmonique qu'une description complète de ces degrés de libertés inclut la spécification de la projection du moment angulaire sur un axe de quantification. Autrement dit, il manque les nombres quantiques M_J et m_l aux kets $|J_\tau nl\rangle$ pour spécifier, de la manière la plus complète possible, les états du rotateur confiné. Les éléments de matrice non nuls, dans la notation $|J_\tau M_J; n l m_l\rangle$, sont donnés à la figure 45 pour les états du rotateur confiné qui mélangent l'état rotationnel fondamental para $|J_\tau\rangle = |0_0\rangle$ au premier état rotationnel para $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$.

Avec la notation en $|J_\tau M_J; n l m_l\rangle$, on voit précisément quelles composantes des états de chaque niveau énergétique sont couplées entre elles. On remarque par exemple que, pour le couplage entre les niveaux $|J_\tau nl\rangle = |1_0 00\rangle$ et $|J_\tau nl\rangle = |0_0 01\rangle$ (Figure 43), les états sont couplés d'une manière telle que les projections M_J et m_l sont toujours égales et opposées. Tel que déjà mentionné, ceci est une conséquence de la forme du potentiel de confinement, où les produits d'harmoniques sphériques ayant $|M_J - m'_l| = 0, \pm 2$ apparaissent (voir l'équation 4.45), ce qui permet de coupler $M_J = \pm 1$ avec $m_l = \mp 1$ et $M_J = 0$ avec $m_l = 0$. Comme indiqué par les règles de sélection, les couplages entre $M_J = m_l = \pm 1$ n'apparaissent pas car ils ne permettent pas de respecter la conditions $M_J = -m'_l$.

La notation $|J_\tau nl\rangle$ est conservée pour les états ayant $J = l = 1$. En effet, dans ce cas, plusieurs M_J et m_l sont mélangés, de telle sorte qu'il n'existe pas une notation unique en $|J_\tau M_J; n l m_l\rangle$ pour ces états. Un mélange de nombres quantiques indique que l'opérateur correspondant ne commute pas avec l'Hamiltonien (comme dans le cas de $\hat{H}_{\text{rot. asym.}}$ et \hat{J}_c) c'est-à-dire que ce nombre quantique n'est plus "bon" pour spécifier l'état du système, il n'est plus une constante du mouvement. Cette observation soutient l'hypothèse déjà

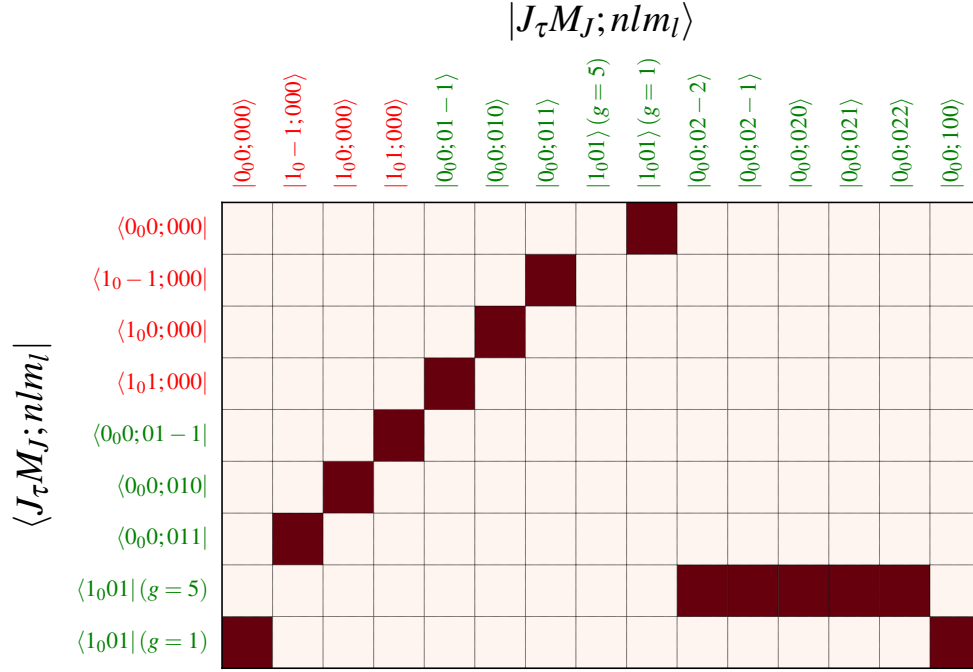


Figure 45 Éléments de matrice non nuls entre les états du rotateur confiné qui mélange l'état rotationnel para fondamental $|J_\tau\rangle = |0_0\rangle$ au premier état rotationnel para excité $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$, dans la représentation découplée. Les niveaux dont la dégénérescence est indiquée sont étiquetés $|J_\tau n l\rangle$, voir le texte pour les explications.

évoquée que si J et l sont différents de zéro en même temps, la symétrie rotationnelle, en particulier dans ce cas, autour de l'axe de quantification dans le repère du laboratoire, est brisée puisque toutes les orientations ne sont plus équivalentes si le centre de masse possède un quanta d'énergie angulaire.

La composition exacte des états $|J_\tau n l\rangle = |1_0 0 1\rangle$ est donnée ci-dessous dans la notation $|J_\tau M_J; n l m_l\rangle$, en utilisant une barre au dessus des nombres négatifs pour alléger la notation.

— $|1_0 0 1\rangle (g = 5) :$

1. $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1_0 0; 0 1 1\rangle - |1_0 \bar{1}; 0 1 0\rangle)$
2. $\sqrt{\frac{2}{3}} |1_0 0; 0 1 0\rangle - \frac{1}{\sqrt{6}} (|1_0 1; 0 1 1\rangle + |1_0 \bar{1}; 0 1 \bar{1}\rangle)$
3. $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1_0 1; 0 1 0\rangle - |1_0 0; 0 1 \bar{1}\rangle)$
4. $|1_0 \bar{1}; 0 1 1\rangle$
5. $|1_0 1; 0 1 \bar{1}\rangle$

— $|1_0 0 1\rangle (g = 3) :$

1. $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1_0 0; 0 1 \bar{1}\rangle + |1_0 1; 0 1 0\rangle)$
2. $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1_0 \bar{1}; 0 1 \bar{1}\rangle - |1_0 1; 0 1 1\rangle)$
3. $\frac{1}{\sqrt{2}} (|1_0 \bar{1}; 0 1 0\rangle + |1_0 0; 0 1 1\rangle)$

— $|1_0 0 1\rangle (g = 1) :$

$$1. \frac{1}{\sqrt{3}} (|1_01;011\rangle + |1_0\bar{1};01\bar{1}\rangle + |1_00;010\rangle)$$

Tel qu'indiqué par Bačić dans sa revue sur le statut des études théoriques des molécules piégées dans le C_{60} , lorsque les mouvements de translation et de rotation sont excités en même temps, comme c'est le cas pour les neuf états $|J_\tau nl\rangle = |1_001\rangle$, la représentation couplée, précisant λ et m_λ mais obscurant M_J et m_l , est plus adaptée (215). Nous nous tournons donc maintenant vers cette représentation.

Éléments de matrice dans la représentation couplée

Chaque ket $|J_\tau M_J; nl m_l\rangle$ apparaissant dans la liste ci-dessus donnant la composition des états $|J_\tau nl\rangle = |1_001\rangle$, est exprimé en terme de $|J_\tau; nl; \lambda m_\lambda\rangle$ à l'aide des coefficients de Clebsch-Gordan du tableau 26. Cela complique un peu la notation, puisque chaque $|J_\tau M_J; nl m_l\rangle$ peut être exprimé comme une somme sur plusieurs $|J_\tau; nl; \lambda m_\lambda\rangle$, mais permet de se rendre compte du mélange entre des états possédant un moment angulaire total différent, tel que montré à la figure 46.

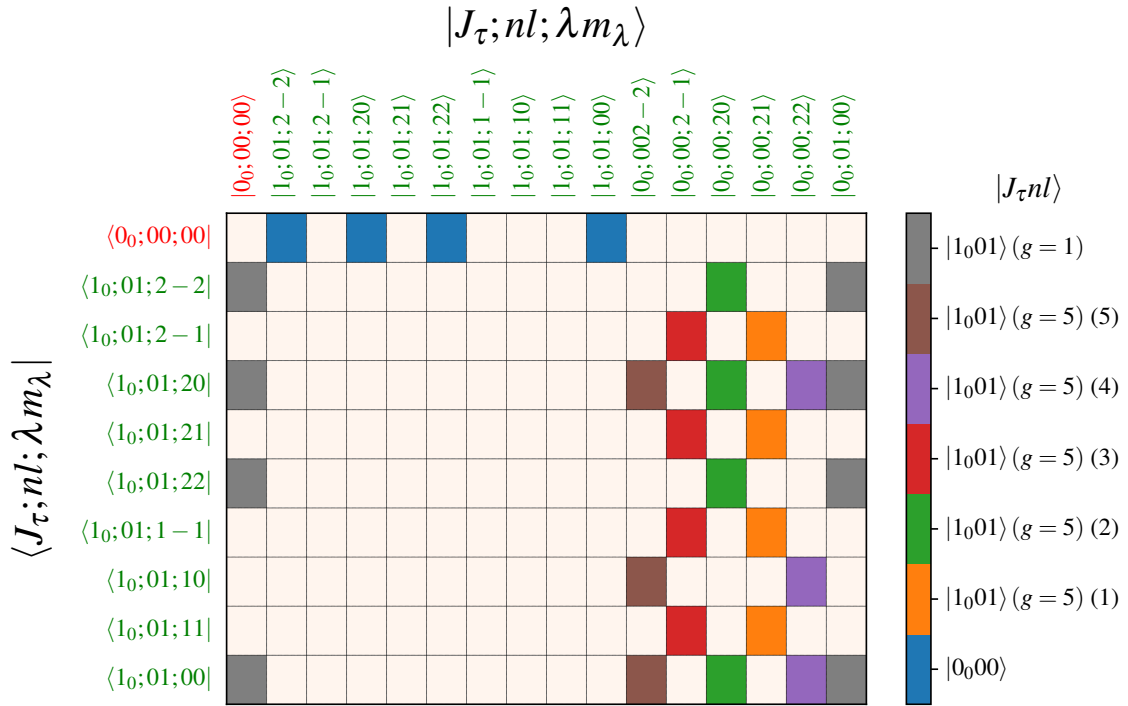


Figure 46 Éléments de matrice non nuls entre les états du rotateur confiné ayant $J = l = 0$ et $J = l = 1$, dans la représentation couplée. Les nombres entre parenthèses dans la légende font référence à la liste de la composition des états $|J_\tau nl\rangle = |1_001\rangle$ ($g = 5$) donnée plus haut.

Sur cette figure, on a utilisé la représentation couplée $|J_\tau; nl; \lambda m_\lambda\rangle$ pour exprimer tous les états possibles que l'on peut construire avec $J = l = 1$ et expliciter comment les états $|J_\tau nl\rangle = |1_001\rangle$ sont couplés aux

états ayant $|J_\tau\rangle = |0_0\rangle$. Encore une fois, tous ces couplages sont compatibles avec les règles de sélection déterminées précédemment, à l'équation 4.51.

Le point important à soulever ici est que, si aucune contrainte n'est imposée lors de la construction de l'Hamiltonien, le mélange entre des états de moment angulaire total λ différent est permis. Cela complique l'assignation des états correspondant au niveau $|J_\tau nl\rangle = |1_0 01\rangle$ puisque, même si la dégénérescence suggère un état avec $\lambda = 0$, trois états avec $\lambda = 1$ et cinq états avec $\lambda = 2$, le mélange de différent λ ne permet pas cette identification intuitive. Le mélange d'états ayant des valeurs de λ différentes a aussi été observé dans le C_{60} , un environnement hautement symétrique (groupe I_h), où λ , normalement restreint à des valeurs entières, prend des valeurs décimales suite au mélange (216).

La démarche d'écrire les éléments de matrice dans la base couplée nous apprend que les états du rotateurs confinés sont fondamentalement différents des états du rotateur libre, où le moment angulaire total est un bon nombre quantique, et que l'assignation des états du rotateur confiné est loin d'être triviale. Les figures 44, 45 et 46 montrent les éléments de matrice non nuls, mais ne renseignent pas sur l'amplitude de ces éléments. Pour cela, la paramétrisation du modèle avec des valeurs précises des paramètres k et dci est nécessaire, et cette paramétrisation, pour différents isotopomères, est le sujet de la sous-section suivante.

4.6.3 Effets isotopiques et mélange des fonctions d'onde

Les résultats présentés dans la sous-section précédente indiquent quels sont les états couplés par le potentiel de confinement. Cela nous a permis de voir qu'il existe des couplages entre les états ayant $|J_\tau\rangle = |0_0\rangle$ et $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$, couplage particulièrement intéressant pour l'interprétation des mécanismes de conversion à basses températures. Ici, nous continuons dans cette direction en nous intéressant à la dépendance isotopique de la force de ce couplage en particulier, pour tenter de comprendre pourquoi la conversion de $H_2^{18}O$ procède environ deux fois plus vite que celle de $H_2^{16}O$.

Nous avons vu au chapitre précédent que, d'un point de vue classique, les mouvements de rotation et de translation sont fortement dépendants l'un de l'autre pour une molécule confinée. L'équivalent quantique de cette dépendance est un mélange des fonctions d'onde rotationnelle et translationnelle, permis par les éléments de matrice non nuls du potentiel. De plus, comme suggéré par les simulations classiques, on s'attend à observer une dépendance de l'amplitude de ces mélanges sur la composition isotopique de la molécule d'eau, du fait que la position du centre de masse dépend de la distribution de masse de celle-ci. En effet, en reprenant l'expression donnée par la théorie des perturbations (Eq. 4.59), on voit qu'un coefficient c_{ij} donné, mélangeant les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$, est proportionnel au rapport entre la magnitude de l'élément de matrice H_{ij} et la différence d'énergie ΔE_{ij} des niveaux énergétiques en l'absence de couplage. Puisque cette dernière quantité dépend des constantes rotationnelles de la molécule d'eau, il est

clair que les fonctions d'onde de différents isotopomères seront mélangées dans des proportions différentes. En plus de cette légère différence, l'amplitude de l'élément de matrice est déterminée par la valeur du paramètre dci , différentes pour différents isotopomères, puisque dans l'hypothèse où la position du centre d'interaction est indépendante de la composition isotopique, la position du centre de masse varie quand on change d'isotopomère. Pour illustrer ce point, l'amplitude d'un élément de matrice en fonction des deux paramètres du modèle k et dci est montré à la figure 47.

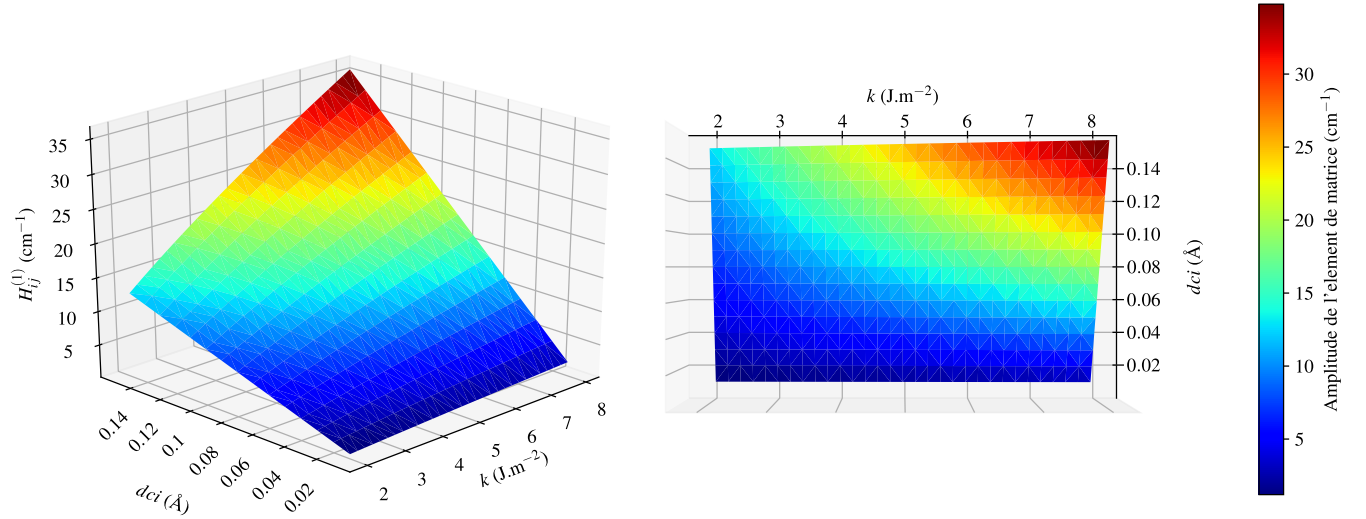


Figure 47 Amplitude de l'élément de matrice $\langle 0_000 | \hat{V} | 1_001 \rangle$ en fonction de k et dci .

Afin de déterminer les valeurs optimales des paramètres k et dci pour chaque isotopomère, plusieurs approches sont possibles. Les valeurs de la courbure du potentiel de force moyenne et du maximum de la distribution de probabilité du centre de masse, déterminées par l'analyse des trajectoires classiques (Figures 19 et 48), pourraient être utilisées pour contraindre k et dci , respectivement. Ce choix pour le paramètre dci est valable puisque l'orientation préférentielle de la molécule d'eau est celle pour laquelle l'axe de symétrie pointe vers le centre de la cavité. Cela signifie qu'une réorientation est très probable quand le centre de masse se déplace d'un côté à l'autre de la cavité, en passant par son centre.

Un balayage de l'énergie potentielle, pour la molécule d'eau emprisonnée dans une cage rigide formée par ses douze plus proches voisins est aussi une option envisageable. Cette option, négligeant la relaxation de la cage, permet de fixer l'orientation de la molécule d'eau dans sa configuration d'énergie minimale, c'est-à-dire quand l'axe de symétrie pointe vers le centre de la cavité. Un exemple est montré à la figure 48 pour trois isotopomères de l'eau. Sur cette figure, chaque symboles correspond à une configuration où la molécule d'eau est orientée vers le centre de la cavité, à une distance donnée du centre sur l'axe des x . Une translation selon cet axe en particulier est choisie car l'énergie potentielle est minimale dans cette direction. On retrouve bien un potentiel harmonique décalé, dont la valeur d'équilibre varie en fonction de l'isotopomère étudié. On voit donc que, si la relaxation de la cage est négligée, les valeurs de k sont

indépendantes de la distribution de masse de la molécule confinée. Le potentiel de force moyenne, calculé à partir des trajectoires de dynamique moléculaire, est également montré sur la figure 48 pour H_2^{16}O .

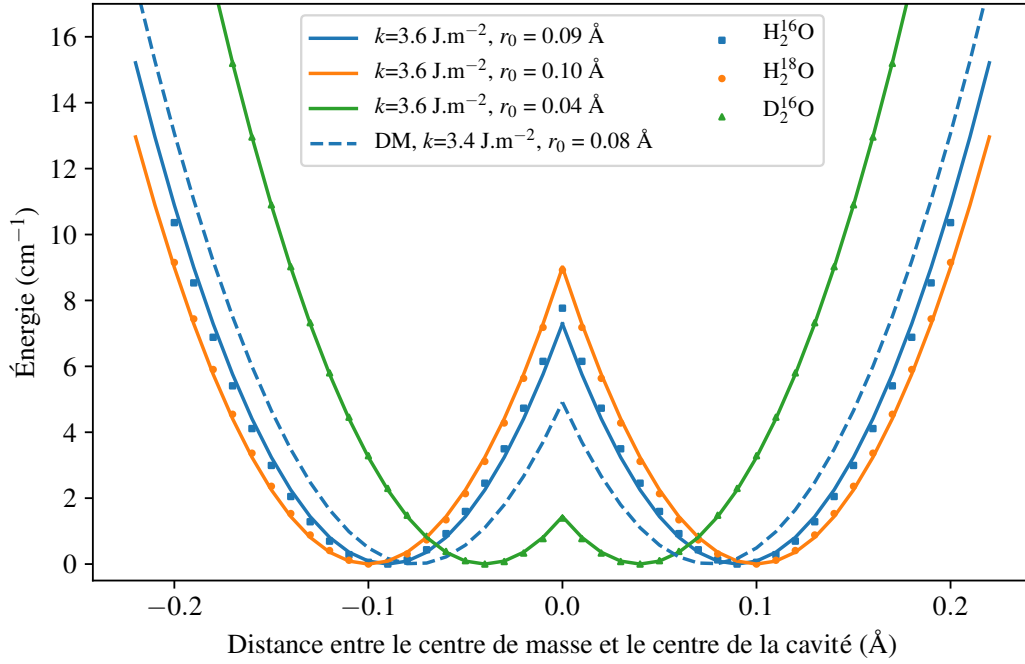


Figure 48 Énergie potentielle en fonction de la distance entre le centre de masse et le centre de la cavité formée par les douze plus proches voisins. Les symboles sont les données brutes, les traits pleins correspondent à un ajustement de fonctions quadratiques $E = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2$ où les paramètres k et r_0 sont donnés dans la légende. La ligne pointillée correspond au potentiel de force moyenne calculé au chapitre précédent.

Une autre option pour paramétrer le modèle est de prendre les paramètres k et dci qui reproduisent le plus fidèlement possible les transitions mesurées expérimentalement. C'est cette dernière approche qui a été utilisée par Ceperkus *et al.* pour paramétrer le modèle, en utilisant la transition rotationnelle para fondamentale et la transition para vers le mode LO (131). De plus, les auteurs ont considérés que les paramètres k et dci sont indépendants, en postulant que la valeur de k change seulement quand la matrice est modifiée, et que le valeur de dci dépend seulement de l'isotopomère à l'étude. Ce postulat correspond à la situation présentée ci-dessus où la relaxation de la cage est négligée. Cependant, bien que physiquement raisonnable, celui-ci ne semble pas totalement vérifié. En effet, les résultats obtenus par dynamique moléculaire (Figure 28) et le calcul de l'écart quadratique moyen entre les transitions mesurées expérimentalement et calculées à l'aide du modèle montrent que les paramètres k et dci ne sont pas indépendants. Cet écart est calculé de la manière suivante :

$$\sigma = \sqrt{(\Delta E_{ij}(\text{calc}) - \Delta E_{ij}(\text{exp}))^2 + (\Delta E_{ik}(\text{calc}) - \Delta E_{ik}(\text{exp}))^2} \quad [4.60]$$

où les niveaux d'énergie i , j et k sont, en termes des $|J_{\tau}nl\rangle$: $i = |0_000\rangle$, $j = |1_000\rangle$, $k = |0_001\rangle$ (Fig. 40). Cet écart est montré à la figure 49 pour les différents couples de valeurs k/dci . On remarque que le minimum d'écart suit une légère diagonale, montrant l'interdépendance des paramètres k et dci .

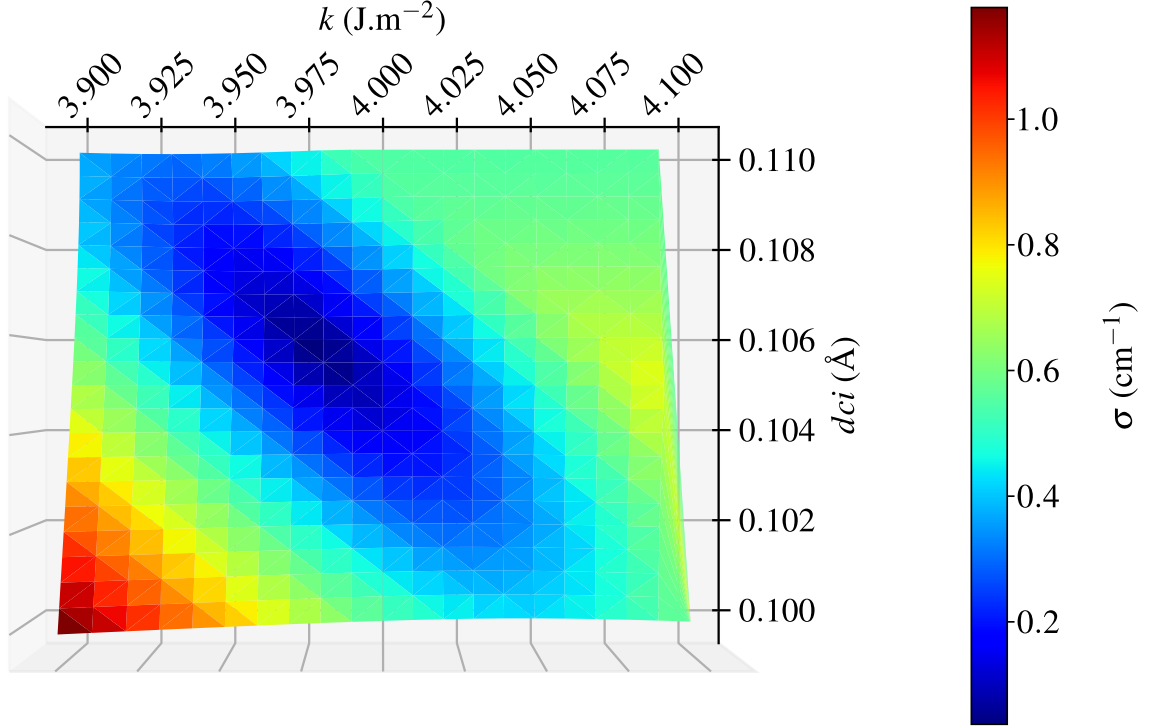


Figure 49 Écart quadratique moyen entre les énergies calculées et mesurées pour les transitions para fondamentale et vers le mode LO de $H_2^{16}O@Ar$.

Pour évaluer la différence entre les différentes méthodes de paramétrisation, les valeurs optimales des paramètres k et dci sont montrés au tableau 27 pour les trois méthodes différentes. La méthode expérimentale consiste à prendre la valeurs optimale du paramètre dci déterminée par Ceperly *et al.* (131) pour $H_2^{16}O@Ne$, puis de recalculer le dci pour les autres isotopomères en fonction de leur distribution de masse. Les transitions mesurées dans l'argon pour $H_2^{16}O$ sont ensuite utilisées pour obtenir la valeur optimale du paramètre k . La deuxième colonne du tableau 27 récapitule les valeur obtenues au chapitre 3 à partir de l'analyse des trajectoires. Enfin, la troisième colonne montre les paramètres obtenus par un balayage statique de l'énergie potentielle pour une molécule d'eau emprisonnée dans une cage formée par les douze plus proches voisins (Figure 48).

Bien qu'il existe des différences dans les paramètres optimaux obtenus avec les différentes méthodes, et que rien ne permette, *a priori*, de privilégier une méthode par rapport aux autres, la méthode expérimentale à été choisie car le fait de considérer les paramètres k et dci indépendamment l'un de l'autre permet de contraindre, sur une base physique, les valeurs possibles du modèle pour les différents isotopomères. En effet, puisque le centre d'interaction est défini comme le point autour duquel la barrière d'énergie

Tableau 27 Comparaison des paramètres k (J.m⁻²) et dci (Å) obtenus par les approches spectroscopique, dynamique et statique.

	Spectroscopie (131)		Dynamique moléculaire		Balayage du potentiel	
	dci	k	dci	k	dci	k
D ₂ ¹⁶ O	0,0501	4,07	0,02	2,4	0,04	3,6
H ₂ ¹⁶ O	0,1025	4,07	0,08	3,6	0,09	3,6
H ₂ ¹⁸ O	0,1091	4,07	0,08	3,7	0,10	3,6

potentielle à la rotation est minimum (134), et comme la structure électronique des différents isotopomères est la même, il est raisonnable de s'attendre à ce que la position du centre d'interaction soit la même pour tous les isotopomères. La variation de dci peut alors être attribuée seulement à la variation de position du centre de masse dans le référentiel moléculaire, variable intrinsèque à chaque isotopomère. Ainsi, il est seulement nécessaire de déterminer les valeurs optimales des paramètres k et dci pour un seul isotopomère. Cette approche est choisie car, bien qu'elle introduise un biais dans les valeurs optimales de k et dci , celui-ci peut se justifier sur une base physique que l'on peut facilement justifier.

Composition des fonctions d'onde

Les paramètres de la première colonne du tableau 27 sont donc utilisés pour paramétrer l'Hamiltonien du rotateur confiné et examiner les mélanges et les compositions des vecteurs propres pour les trois isotopomères H₂¹⁶O, H₂¹⁸O et D₂¹⁶O. Cette composition est rapportée par les coefficients de la fonction d'onde après diagonalisation de l'Hamiltonien du rotateur confiné, dans la base des $|J_{\tau}nl\rangle$ des états du rotateur libre. Les états du rotateur confinés sont également identifiés par ce ket pour simplifier la notation. Les résultats sont montrés pour les cinq éléments de matrice impliqués dans le mélange des fonctions d'onde rotationnelles $|J_{\tau}\rangle = |0_0\rangle$ et $|J_{\tau}\rangle = |1_0\rangle$ identifiés à la figure 44. Dans les tableaux qui suivent, les contributions de chaque état sont rapportées en pourcentage et celles inférieures à 1% ne sont pas montrées. Notons également que, puisque les noyaux de deutérium sont des bosons, les niveaux rotationnels ortho/para sont inversés pour D₂¹⁶O, par rapport à H₂¹⁶O. Cette distinction est cependant négligée dans ce qui suit par soucis de clarté.

Tableau 28 Composition de l'état fondamental para du rotateur confiné.

		$ 0_00\rangle$	$ 1_001\rangle$ ($g = 1$)
$ 0_00\rangle$	H ₂ ¹⁶ O	0,93	0,060
	H ₂ ¹⁸ O	0,92	0,070
	D ₂ ¹⁶ O	0,98	0,020

Tableau 29 Composition du premier état excité para du rotateur confiné.

		$ 1_00\rangle$	$ 0_001\rangle$
$ 1_00\rangle$	H_2^{16}O	0,75	0,21
	H_2^{18}O	0,71	0,25
	D_2^{16}O	0,96	0,032

Tableau 30 Composition du premier état LO para du rotateur confiné.

		$ 0_001\rangle$	$ 1_000\rangle$	$ 1_002\rangle$	$ 1_010\rangle$
$ 0_001\rangle$	H_2^{16}O	0,70	0,22	0,040	0,011
	H_2^{18}O	0,65	0,26	0,044	0,012
	D_2^{16}O	0,94	0,032	0,017	/

Tableau 31 Composition du premier état LO para, rotationnellement excité et dégénéré cinq fois.

		$ 1_001\rangle (g = 5)$	$ 0_002\rangle$	$ 2_000\rangle$
$ 1_001\rangle (g = 5)$	H_2^{16}O	0,53	0,23	0,17
	H_2^{18}O	0,43	0,24	0,25
	D_2^{16}O	0,56	0,048	0,30

Tableau 32 Composition du premier état LO para, rotationnellement excité et dégénéré une fois.

		$ 1_001\rangle (g = 1)$	$ 0_010\rangle$	$ 0_000\rangle$
$ 1_001\rangle (g = 1)$	H_2^{16}O	0,58	0,30	0,050
	H_2^{18}O	0,53	0,34	0,060
	D_2^{16}O	0,90	0,061	0,023

On voit au tableaux 28 à 32 que les états sont fortement mélangés. Pour les états du mode LO rotationnellement excités, ceux avec $J = l = 1$ dont les compositions sont données aux tableaux 31 et 32, la perturbation est telle que la composition en phase gazeuse constitue à peine plus de la moitié de la composition totale des fonctions d'onde pour H_2^{16}O et moins que la moitié pour H_2^{18}O . Ces forts mélanges rendent l'identification des niveaux d'énergie par les ket $|J_\tau nl\rangle$ obsolète, mais celle-ci est tout de même conservée pour souligner l'importante de la perturbation des états par rapport à la phase gazeuse et par manque d'identification plus claire.

L'état fondamental para (tableau 28) est relativement peu perturbé. Cela s'explique par le fait que l'état avec lequel il est couplé se trouve environ 100 cm^{-1} plus haut dans le diagramme énergétique (Fig. 42). Puisque le coefficient de chaque état est inversement proportionnel à la différence d'énergie, le mélange résultant de ce couplage est relativement faible.

À l'inverse, on voit aux tableaux 29 et 30 que le mélange est plus important entre les états $|1_000\rangle$ et $|0_001\rangle$

puisque ceux-ci sont plus proches en énergie. Ainsi, le premier niveau rotationnellement excité para du rotateur confiné n'est plus que 75% de ce qu'il est en phase gazeuse pour H_2^{16}O . Le premier état LO, $|0_001\rangle$ est, quant à lui, mélangé non seulement avec le premier état rotationnel excité, mais aussi avec ce même niveaux rotationnel possédant en plus un quanta d'excitation radial dans le mode LO, $|1_010\rangle$, et celui ayant deux quantas d'excitation angulaire, $|1_002\rangle$. Puisque ces deux états sont dégénérés, et que le coefficient pour $|1_010\rangle$ est plus petit, on peut déduire que l'élément de matrice entre $|0_001\rangle$ et $|1_010\rangle$ est plus faible qu'entre $|0_001\rangle$ et $|1_002\rangle$.

Pour les cinq états décrits ici, la dépendance du mélange de la fonction d'onde sur la valeur du paramètre dci est remarquable quand on compare les trois isotopomères. En effet, on voit que quand lorsque dci prend sa valeur la plus petite, soit pour D_2^{16}O , l'état du rotateur confiné est toujours le plus apparenté à l'état correspondant du rotateur libre, en phase gazeuse, tel qu'indiqué par les premières colonnes de chaque tableau. Cela s'accompagne évidemment par une contribution plus bien faible des autres états. Au contraire, lorsque dci augmente, par exemple de H_2^{16}O à H_2^{18}O , les différentes proportions changent considérablement, la contribution de l'état original de la phase gazeuse jouant un rôle de moins en moins important dans la composition de l'état du rotateur confiné. Pour l'état $|1_001\rangle$ dégénéré cinq fois de H_2^{18}O (tableau 31), l'état parent du rotateur libre ne compte plus que pour 43% dans le rotateur confiné.

Une exception à cette observation semble être l'état $|2_200\rangle$, qui compte pour 30% du total de l'état $|1_001\rangle$ ($g = 5$) pour D_2^{16}O , mais seulement pour 17% et 25% pour H_2^{16}O et H_2^{18}O respectivement. Cela s'explique par la proximité énergétique de ces deux états pour D_2^{16}O . En effet, ces états sont séparés par moins de 5 cm^{-1} pour D_2^{16}O , alors qu'ils sont séparés par environ 35 cm^{-1} pour H_2^{16}O et 40 cm^{-1} pour H_2^{18}O . Cette différence provient des constantes rotationnelles de D_2^{16}O , qui sont bien plus faibles que celles de H_2^{16}O et H_2^{18}O (tableau 2). La structure du diagramme rotranslationnel s'en trouve changée de manière assez conséquente, comme le montre la figure 52 de l'annexe A.

La tendance à l'augmentation de l'amplitude du mélange des fonctions d'onde quand le paramètre dci augmente confirme la tendance déjà observée pour les effets isotopiques avec les simulations classiques, où l'on a observé que tous les effets relatifs au mélange des mouvements rotationnel et translationnel étaient augmentés pour les distributions de masse correspondant à des distances plus grandes entre le centre de masse et le centre d'interaction.

Le mélange entre différents états rotranslationnels a également été observée pour $\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$, bien que dans une moindre mesure (213). Dans ce cas, les états de la molécule confinée sont constitués au minimum de 96% de l'état correspondant de la molécule libre en phase gazeuse. Cette différence peut s'expliquer, dans le cadre du modèle du rotateur confiné, par la rigidité du milieu de confinement que constitue le C_{60} . En effet, dans ce milieu, les effets de confinement sont plus sévères que dans les matrices de gaz rare à cause d'une plus faible dimension de la cavité, ce qui place les niveaux du mode LO bien plus haut en

énergie et permet des excursions plus petites du centre de masse, résultant en un décalage entre le centre de masse et le centre de la cavité plus faible. Ces deux facteurs contribuent à diminuer le mélange des états rotranslationnels en augmentant la valeur du paramètre k (augmentation de la différence d'énergie entre les états rotationnel et du mode LO) et diminuant celle du paramètre dci (diminuant l'amplitude des éléments de matrice du couplage).

Concernant les cinétiques de conversion d'isomères de spin nucléaire mesurées en matrice, notamment la différence entre H_2^{16}O et H_2^{18}O dans le régime à basse température ($<10\text{ K}$), un début d'explication est fourni par le mélange des états rotationnels induit par le confinement. En effet, puisque le couplage spin-rotation autorise la conversion de para vers ortho par le biais de l'état rotationnel para $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$, et que cet état entre dans la composition de l'état fondamental para du rotateur confiné, on comprend comment le confinement ouvre un nouveau canal de conversion, qui peut être actif même à très basses températures. La figure 50 met à jour les couplages permis par l'interaction de spin-rotation en prenant en compte cette nouvelle information. De plus, il est légitime de supposer que plus la contribution de la composante rotationnelle $|J_\tau\rangle = |1_0\rangle$ à l'état fondamental est grande, plus ce nouveau mécanisme de conversion devient efficace, expliquant ainsi pourquoi H_2^{18}O se convertit plus rapidement que H_2^{16}O .

Pour être plus quantitatif dans ces explications, il serait nécessaire de calculer les éléments de matrice de l'interaction spin-rotation avec les états du rotateur confiné déterminés ici. En plus de ces nouvelles fonctions d'onde, il faudrait également recalculer le tenseur de spin-rotation pour inclure le couplage RT, qui permet des rotations autour de points différents du centre de masse, ce qui change les moments d'inertie et les distances entre atomes et centre de rotation intervenant dans ce tenseur (30).

4.7 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre, le modèle quantique du rotateur confiné a été présenté. Ce modèle représente un rotateur asymétrique dont le centre de masse évolue dans un potentiel harmonique et isotrope, et dont l'orientation est couplée à la position. La forme de ce potentiel est justifiée par les simulations par dynamique moléculaire classique présentées au chapitre 2.

À l'aide de ce modèle, le diagramme rotranslationnel de l'eau dans une matrice d'argon a été calculé en fonction de deux paramètres représentant la force du confinement et la composition isotopique de la molécule d'eau. De plus, l'étude de la décomposition des états du rotateur confiné a permis de mettre en évidence le fort mélange, découlant du confinement, entre les différents états du rotateur libre. Ce mélange permet de proposer des schémas de couplage possibles permettant d'expliquer qualitativement les données expérimentales concernant la conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau dans les

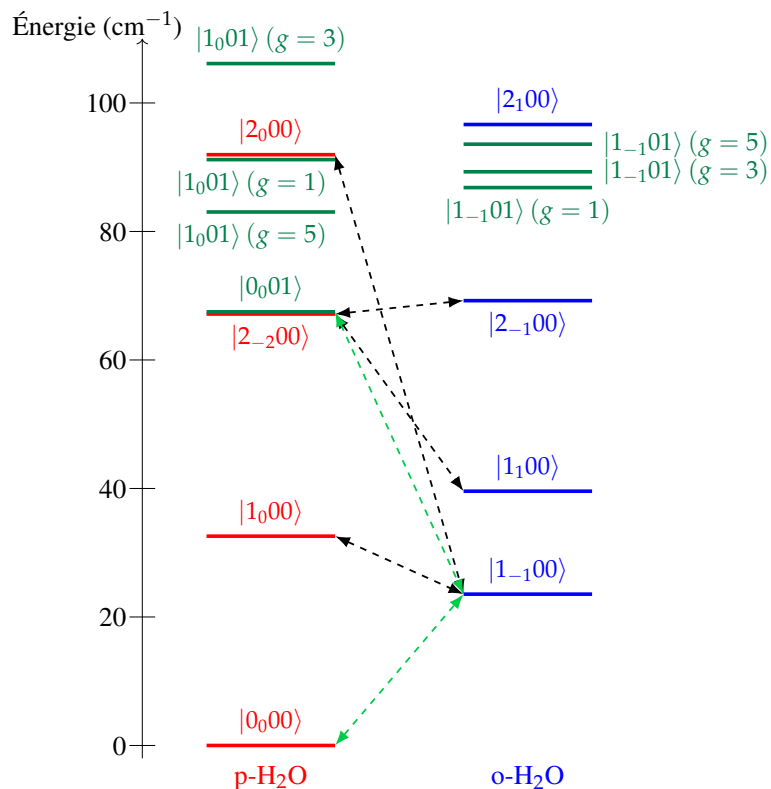


Figure 50 Diagramme d'énergie rotranslacionnelle à $dci = 0,1025 \text{ \AA}$ et $k = 4,07 \text{ J.m}^{-2}$. Les flèches pointillées noires indiquent les canaux de conversion permis en phase gazeuse, les flèches pointillées vertes indiquent les nouvelles voies permises par le mélange des fonctions d'onde sous confinement.

matrices de gaz rare à basse température (<10 K). Un nouveau mécanisme de conversion, impliquant l'état para fondamental, a été mis en évidence, et la différence notable existant entre les temps de conversion des isotopomères H_2^{16}O et H_2^{18}O à basse température, auparavant inexplicable, trouve une interprétation simple dans le cadre de ce modèle.

Une perspective intéressante pour l'extension du modèle du rotateur confiné est d'inclure l'effet Stark pour représenter l'interaction entre le rotateur et un champ électrique externe. En phase gazeuse, il a déjà été démontré que cette interaction permet d'accélérer la conversion de spin nucléaire en rapprochant les niveaux d'énergie impliqués dans la conversion pour CH_3F (30, 32, 217). En phase condensée, il est possible de produire des champs électriques allant jusqu'à 10^8 V.m^{-1} grâce à la technique de nano-condensateurs développée dans le laboratoire du professeur Heon Kang à l'Université National de Séoul (218). Cette technique utilise également le confinement en matrice pour isoler les molécules cibles, et permet l'orientation et le changement conformationnel des molécules confinées (219–222). Il devient donc envisageable d'étudier la conversion des ISN de l'eau confinée en matrice de gaz rare, sous l'influence d'un champ électrique.

On s'attend à ce que la cinétique de conversion soit fortement impactée par la présence de ce champ électrique, car celui-ci modifie la structure rotationnelle du diagramme énergétique du rotateur selon les valeurs absolues de M , tel que montré à la figure 51 pour le rotateur libre. Ces niveaux d'énergie sont calculés à partir de l'Hamiltonien de Stark \hat{H}_S donné par

$$\hat{H}_S = -\vec{\mu} \cdot \vec{F} = -\mu F \cos \theta \quad [4.61]$$

où μ , F et θ correspondent à la magnitude du dipôle électrique de la molécule, à la magnitude du champ électrique, et à l'angle entre $\vec{\mu}$ et \vec{F} . Les éléments de matrice de cette interaction sont tirés de la référence (223).

De manière similaire à l'analyse des fonctions d'onde du rotateur confiné, l'examen des coefficients des vecteurs propres de l'Hamiltonien de Stark permet de se rendre compte du mélange des fonctions d'onde du rotateur libre sous l'effet du champ électrique. À 10^8 V.m^{-1} , l'état rotationnel $|J_\tau M\rangle = |1_0 0\rangle$ se mélange à hauteur de 15% à l'état rotationnel fondamental $|0_0\rangle$. On peut alors émettre l'hypothèse qu'en présence d'un champ électrique, la conversion de spin nucléaire procédera encore plus vite qu'en l'absence de champ car le mélange des fonctions d'onde rotationnelles permettant la conversion sera plus fort. Une analyse complète de l'effet du champ électrique sur le mélange des fonctions d'onde du rotateur confiné nécessiterait de combiner l'Hamiltonien de Stark et celui du rotateur confiné, puis de diagonaliser l'Hamiltonien total résultant.

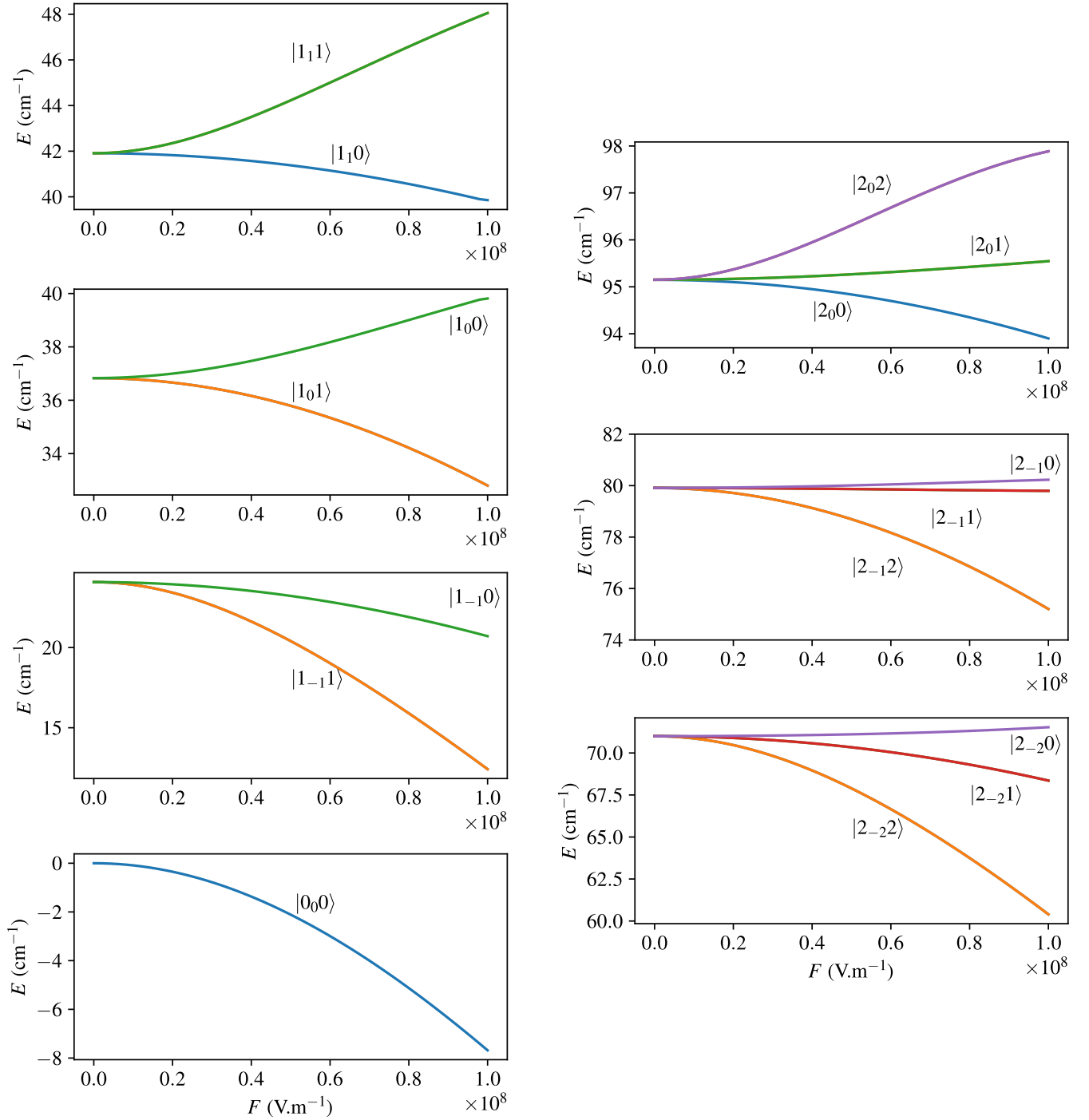


Figure 51 Niveaux d'énergie du rotateur asymétrique en présence d'un champ électrique en fonction de la magnitude du champ. Les courbes sont identifiées par $|J_\tau| |M\rangle$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux de thèse présentés dans ce document portent sur deux aspects complémentaires liés à l'étude par spectroscopie des cinétiques et mécanismes de conversion des isomères de spin nucléaire de l'eau en matrice de gaz rare. Ces deux contributions complètent et étendent les observations expérimentales sur le sujet, pour proposer un nouveau mécanisme de conversion propre aux molécules confinées.

Le premier volet de résultats concerne l'étude par simulation des effets de confinement sur la dynamique de la molécule d'eau, pour laquelle un programme de dynamique moléculaire classique a été écrit spécifiquement dans le but d'adresser cette problématique. Ces simulations montrent que les degrés de liberté rotationnel et translationnel de la molécule confinée sont intimement liés entre eux par le biais du couplage entre l'orientation de l'axe de symétrie de la molécule et la position de son centre de masse. En modifiant arbitrairement la distribution de masse de la molécule d'eau, entreprise permise par le choix de la méthode de simulation, il a été montré que ces effets de confinement sont fortement dépendants de cette distribution de masse. De plus, l'analyse des trajectoires montre que le mouvement du centre de masse de la molécule d'eau peut adéquatement être approximé par un oscillateur harmonique et isotrope, dont la position d'équilibre et la constante de force dépendent de la composition isotopique de la molécule.

Les caractéristiques du potentiel de confinement observés par simulation servent de validation à un modèle théorique de chimie quantique proposé dans la littérature, précédemment utilisé pour calculer les niveaux d'énergie de la molécule d'eau confinée. Ce modèle de rotateur confiné fut utilisé ici pour analyser les états propres de l'Hamiltonien, révélant l'existence de plusieurs couplages entre les états quantiques du rotateur, découlant du potentiel de confinement. Ces couplages perturbent grandement la structure rotationnelle et la composition des fonctions d'onde des molécule confinées, par rapport à la phase gazeuse. À cause de ces couplages importants, les nombres quantiques généralement utilisés pour désigner les états de la molécule d'eau ne sont plus qu'approximatifs sous confinement. L'analyse détaillée des fonctions d'onde du rotateur confiné a montré que le confinement mélange l'état rotationnel fondamental para, pour lequel le couplage avec les états ortho est strictement interdit en phase gazeuse, avec le premier état rotationnel para excité, pour lequel les règles de sélection connues en phase gazeuse permettent un couplage vers les états ortho. De plus, il a été montré que l'amplitude de ce mélange est dépendant de la composition isotopique de la molécule. Ainsi, la mise en évidence de ce mélange permet non seulement de comprendre comment la conversion d'ISN peut procéder à des températures où seuls les niveaux rotationnels fondamentaux sont peuplés, mais aussi d'expliquer qualitativement pourquoi les temps de conversion mesurés pour H_2^{18}O sont deux fois plus courts que ceux mesurés pour H_2^{16}O pour les températures inférieures à 10 K.

Du point de vue théorique, la prochaine étape vers une explication quantitative complète de la différence de cinétique de conversion entre H_2^{16}O et H_2^{18}O serait un calcul des éléments de matrice de l'interaction

spin-rotation en utilisant les fonctions d'onde et la structure rotationnelle du rotateur confiné. En plus de cette étape relativement facile, des modifications seraient à apporter au tenseur de spin rotation pour inclure le couplage RT, permettant la rotation autour d'un point différent du centre de masse.

Du point de vue expérimental, une perspective intéressante concernant la conversion serait d'étudier l'effet d'un champ électrique sur celle-ci, à l'aide de la méthode de nano-condensateur en phase condensée. L'accélération de la conversion en présence d'un champ électrique fournirait une preuve expérimentale du mécanisme proposé ici, puisque les calculs théoriques préliminaires présentés en conclusion du chapitre précédent suggère une augmentation de l'amplitude du mélange dans une telle condition.

L'étude expérimentale des cinétiques de conversion dans un milieu de confinement radicalement différent est une perspective qui est en cours actuellement, avec les travaux de maîtrise de Jean-Claude Chartrand. Ce nouveau milieu de confinement correspond à la molécule sphérique de C_{60} qui, par une procédure synthétique complexe, peut être ouverte, puis refermée après ajout d'une molécule d'eau à l'intérieur de sa cavité. Étant donnée que ce milieu de confinement est beaucoup plus rigide qu'une matrice de gaz rare, on s'attend à ce que les modes de vibrations associés au mouvement du centre de masse soit plus haut en énergie, ce qui aurait pour conséquence de diminuer l'amplitude du mélange des états rotationnels et ainsi de ralentir la conversion. Puisque la rigidité du C_{60} est supérieure à celles des matrices de gaz rares, un autre facteur pouvant ralentir la conversion est la relaxation rotationnelle de l'eau, étape obligatoire au processus de conversion.

Dans les matrices de gaz rare, cet aspect pourra être étudié plus en détails à l'aide du programme de dynamique moléculaire élaboré pendant cette thèse. En effet, les mécanismes de transfert d'énergie entre la rotation et la translation, permis par le couplage RT, et de la translation vers les phonons de la matrice, pourraient être étudiés en détails en excitant initialement un de ces modes puis en suivant les fluctuations d'énergie des autres modes au cours du temps.

En résumé, les travaux effectués pendant cette thèse permettent d'apporter une explication à un processus dont les premières observations expérimentales remontent à plus de cinquante ans, et fournissent un outil pour l'étude plus approfondie de certains aspects de ce problème qui restent à éclaircir.

Bibliographie

- (1) Kelvin, L. *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1901**, 2.
- (2) Atkins, P. ; Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, 5th Ed. Oxford University Press : 2011.
- (3) Runge, C. ; F., P. *Astrophysical Journal* **1896**, 3.
- (4) Pauli, W. *Zeitschrift für Physik* **1925**, 31, 765–783.
- (5) Pauli, W. *Physical Review* **1940**, 58, 716–729.
- (6) Uhlenbeck, G. E. ; S., G. *Naturwissenschaften* **1925**, 13, 953–954.
- (7) Uhlenbeck, G. E. ; S., G. *Nature* **1926**, 117, 264–265.
- (8) Dirac, P. A. M. *Proceesings of the Royal Society A* **1928**, 117, 610–627.
- (9) Heisenberg, W. *Zeitschrift für Physik* **1926**, 38, 411–426.
- (10) Heisenberg, W. *Zeitschrift für Physik* **1926**, 39, 499–518.
- (11) Heisenberg, W. *Zeitschrift für Physik* **1927**, 41, 239–267.
- (12) Hund, F. *Zeitschrift für Physik* **1927**, 42, 93–120.
- (13) Giacomini, F. A. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1925**, 50, 146–156.
- (14) Scheel, K. ; Heuse, W. *Annalen der Physik* **1913**, 345.
- (15) Partington, J. R. ; Howe, A. B. *Proceedings of the Royal Society of London . Series A* **1925**, 109, 286–291.
- (16) Hori, T. *Zeitschrift fur Physik* **1927**, 44, 834–854.
- (17) Dennison, D. *Royal Society Proceedings* **1927**, 115, 483–486.
- (18) Giauque, W. F. ; Johnston, H. L. *Journal of the American Chemical Society* **1928**, 50, 3221–3228.
- (19) Eucken, A. ; Hiller, K. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1929**, 4, 142–157.
- (20) Bonhoeffer, K. F. ; Harteck, P. *Naturwissenschaften* **1929**, 17, 182.
- (21) Fukutani, K. ; Sugimoto, T. *Progress in Surface Science* **2013**, 88, 279–348.
- (22) Romanelli, G. et al. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123, 11745–11751.
- (23) Chapovsky, P. L. ; Hermans, L. J. F. *Annual Review of Physical Chemistry* **1999**, 50, 315–345.
- (24) Curl, R. F. et al. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, 4636–4637.
- (25) Curl, R. ; Kasper, J. V. V. ; Pitzer, K. S. **1967**, 46.
- (26) Hopkins, H. ; Curl, R. ; Pitzer, K. S. *Journal of Chemical Physics* **1968**, 48, 2959–2965.
- (27) Chapovsky, P. L. *Journal of Molecular Structure* **2001**, 599, 337–345.
- (28) Cacciani, P. ; Cosléou, J. ; Khelkhal, M. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **2012**, 85, 1–8.
- (29) Chapovsky, P. L. *Quantum Electronics* **2019**, 49, 473–478.

- (30) Bahloul, K. et al. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics* **1998**, 31, 73–85.
- (31) Tudorie, M. et al. *Astronomy and Astrophysics* **2006**, 453, 755–759.
- (32) Nagels, B. et al. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 4732–4735.
- (33) Chapovsky, P. L. ; Zhivonitko, V. V. ; Koptuyug, I. V. **2013**.
- (34) Miani, A. ; Tennyson, J. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 2732–2739.
- (35) Tanaka, K. ; Harada, K. ; Oka, T. *The Journal of Physical Chemistry A* **2013**, 117.
- (36) Mumma, M. et al. *Science* **1986**, 232, 1523–1528.
- (37) Mumma, M. ; Weaver, H. ; Larson, H. *Astronomy and Astrophysics* **1987**, 187, 419–424.
- (38) Mumma, M. J. ; Charnley, S. B. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **2011**, 49, 471–524.
- (39) Brinch, C. et al. *The Astrophysical Journal* **2016**, 830, L16.
- (40) Hogerheijde, M. R. et al. *Science* **2011**, 334, 338–340.
- (41) Pontoppidan, K. M. et al. *Astrophysical Journal Letters* **2010**, 722, 173–177.
- (42) Dello Russo, N. et al. *The astrophysical journal* **2005**, 621, 537–544.
- (43) Fraser, H. J. et al. *Monthly notices of the Royal Astronomical Society* **2001**, 327, 1165–1172.
- (44) Flagey, N. et al. *Astrophysical Journal* **2013**, 762.
- (45) Shinnaka, Y. et al. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **2016**, 462, S124–S131.
- (46) Andersson, S. ; Van Dishoeck, E. F. *Astronomy and Astrophysics* **2008**, 491, 907–916.
- (47) Hama, T. ; Kouchi, A. ; Watanabe, N. *Science* **2016**, 351, 65–67.
- (48) Hama, T. ; Kouchi, A. ; Watanabe, N. *The Astrophysical Journal* **2018**, 857, L13.
- (49) Van Dishoeck, E. F. ; Herbst, E. ; Neufeld, D. A. *Chemical Reviews* **2013**, 113, 9043–9085.
- (50) Sliter, R. ; Gish, M. ; Vilesov, A. F. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 9682–9688.
- (51) Buntkowsky, G. et al. *Zeitschrift fur Physikalische Chemie* **2008**, 222, 1049–1063.
- (52) Mansson, S. et al. *European Radiology* **2006**, 16, 57–67.
- (53) Bowers, C. R. ; Weitekamp, D. P. *Physical Review Letters* **1986**, 57, 2645–2648.
- (54) Bowers, C. R. ; Weitekamp, D. P. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 5541–5542.
- (55) Glöggler, S. ; Colell, J. ; Appelt, S. *Journal of Magnetic Resonance* **2013**, 235, 130–142.
- (56) Goldman, M. et al. in *Magnetic Resonance Imaging*, 2005 ; t. 23, p. 153–157.
- (57) Schmidt, A. B. et al. *ChemPhysChem* **2019**, 2408–2412.
- (58) Adams, Ralph W. et al. *Science* **2009**, 323, 1708–1711.
- (59) Adams, R. W. et al. *Journal of Chemical Physics* **2009**, 131.
- (60) Zhivonitko, V. V. et al. *Angewandte Chemie - International Edition* **2013**, 52, 13251–13255.
- (61) Krasnoperov, L. N. et al. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **1984**, 39, 122–124.
- (62) Gel'mukhanov, F. K. ; Shalagin, A. M. *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **1980**, 78, 839.

- (63) Chapovsky, P. L. et al. *Chemical Physics Letters* **2000**, 322, 424–428.
- (64) Sun, Z.-d. ; Takagi, K. ; Matsushima, F. *Science* **2005**, 1938–1941.
- (65) Sun, Z. D. ; Ge, M. ; Zheng, Y. *Nature Communications* **2015**, 6.
- (66) Schramm, B. ; Bamford, D. J. ; Moore, C. B. *Chemical Physics Letters* **1983**, 98, 305–309.
- (67) Kern, J. ; Schwahn, H. ; Schramm, B. *Chemical Physics Letters* **1989**, 154, 292–298.
- (68) Peters, G. ; Schramm, B. *Chemical Physics Letters* **1999**, 302, 181–186.
- (69) Kay, B. D. ; Raymond, T. D. *Chemical Physics Letters* **1986**, 127, 309–313.
- (70) Moro, R. et al. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics* **2007**, 75, 1–6.
- (71) Filsinger, F. et al. *Journal of Chemical Physics* **2009**, 131.
- (72) Horke, D. A. et al. *Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, 53, 11965–11968.
- (73) Kilaj, A. et al. *Nature Communications* **2018**, 9, 1–7.
- (74) Kravchuk, T. et al. *Science* **2011**, 331, 319–321.
- (75) Estermann, I. ; Simpson, O. C. ; Stern, O. *Physical Review* **1937**, 52, 535–545.
- (76) Turgeon, P.-A. Étude de la séparation et des mécanismes de conversion des isomères de spins de l'eau., thèse de doct., Université de Sherbrooke, 2016.
- (77) Vermette, J. et al. *Journal of Physical Chemistry A* **2019**, 123, 9234–9239.
- (78) Whittle, E. ; Dows, D. A. ; Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, 22, 1943.
- (79) Becker, E. D. ; Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1956**, 25, 224–228.
- (80) Van Thiel, M. ; Becker, E. D. ; Pimentel, G. C. *The Journal of Chemical Physics* **1957**, 27, 486–490.
- (81) Redington, R. L. ; Milligan, D. E. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 2162–2166.
- (82) Abouaf-Marguin, L. et al. *Chemical Physics Letters* **2007**, 447, 232–235.
- (83) Abouaf-Marguin, L. et al. *Chemical Physics Letters* **2009**, 480, 82–85.
- (84) Turgeon, P.-a. et al. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, 121, 1571–1576.
- (85) Cefonkus, J. ; Uvdal, P. ; Nelander, B. *Journal of Physical Chemistry A* **2010**, 114, 12979–12985.
- (86) Cefonkus, J. ; Uvdal, P. ; Nelander, B. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, 115, 7921–7927.
- (87) Fajardo, M. E. ; Tam, S. ; DeRose, M. E. *Journal of Molecular Structure* **2004**, 695-696, 111–127.
- (88) Strom, A. ; Anderson, D. *Chemical Physics Letters* **2020**, 752, 1–1.
- (89) Kurotobi, K. ; Murata, Y. *Science* **2011**, 333, 613–617.
- (90) Beduz, C. et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2012**, 109, 12894–12898.
- (91) Meier, B. et al. *Physical Review Letters* **2018**, 120, 266001.
- (92) Császár, A. G. et al. *Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 1–10.
- (93) Berglund, M. ; Wieser, M. E. *Pure and Applied Chemistry* **2011**, 83, 397–410.

- (94) Bunker, P. R. ; Jensen, P., *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2nd Ed. NRC Research Press : 2006.
- (95) Levine, I. N., *Molecular Spectroscopy* ; John Wiley & Sons : 1975.
- (96) Longuet-Higgins, H. *Molecular Physics* **1963**.
- (97) King, G. W. ; Hainer, R. M. ; Cross, P. C. *The Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 27–42.
- (98) Oka, T. *Handbook of High-resolution Spectroscopy* **2011**.
- (99) Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition ; John Wiley & Sons, Inc : 2005.
- (100) McQuarrie, D. A., *Statistical Mechanics* ; John A. Woods : 1976.
- (101) Fuji, Y. et al. *Physical Review B* **1974**, 10, 3647–3659.
- (102) Putaud, T. Études infrarouges des isotopes H₂¹⁶O, H₂¹⁷O et H₂¹⁸O de la molécule d'eau à basse température. Dynamique de conversion de spin nucléaire en matrice de gaz rare et rapport ortho-para de l'eau dans la Barre d'Orion., thèse de doct., Sorbonne Université, oct. 2019.
- (103) Perchard, J. P. ; Mielke, Z. *Chemical Physics* **2001**, 264, 221–234.
- (104) Perchard, J. P. *Chemical Physics* **2001**, 266, 109–124.
- (105) Perchard, J. P. *Chemical Physics* **2001**, 273, 217–233.
- (106) Fajardo, M. E. ; Apkarian, V. A. Cooperative photoabsorption induced charge transfer reaction dynamics in rare gas solids. I. Photodynamics of localized xenon chloride exciplexes., 1986.
- (107) Raff, L. M. *The Journal of Chemical Physics* **1990**, 93, 3160–3176.
- (108) Burkholder, T. R. ; Andrews, L. *The Journal of Chemical Physics* **1991**, 95, 8697–8709.
- (109) Pardanaud, C. Étude de la conversion de spin nucléaire de l'eau en matrices de gaz rares : mesures, modélisation de l'influence des interactions spin-spin intermoléculaires et contexte astrophysique., thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, sept. 2007.
- (110) Catalano, E. ; Milligan, D. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, 30, 45–47.
- (111) Redington, R. L. ; Milligan, D. E. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 1276–1284.
- (112) Grabert, H. ; Nitzan, A. *Chemical Physics* **2004**, 296, 101–102.
- (113) Nitzan, A., *Chemical Dynamics in Condensed Phases* ; Oxford University Press : 2006.
- (114) Orbach, R. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1961**, 264, 458–484.
- (115) Scott, P. ; Jeffries, C. *Physical Review* **1962**, 121.
- (116) Larson, G. ; Jeffries, C. *Physical Review* **1966**, 141, 461–478.
- (117) Brya, W. J. ; Wagner, P. E. *Physical Review* **1966**, 147, 239–241.
- (118) Glasel, J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1960**, 33, 252–255.
- (119) Forney, D. ; Jacox, M. E. ; Thompson, W. E. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1993**, 157, 479–493.
- (120) Ayers, G. P. ; Pullin, A. D. *Chemical Physics Letters* **1974**, 29, 609–615.
- (121) Engdahl, A. ; Nelander, B. *Journal of Molecular Structure* **1989**, 193, 101–109.

- (122) Michaut, X. ; Vasserot, A. M. ; Abouaf-Marguin, L. *Low Temperature Physics* **2003**, 29, 852–857.
- (123) Michaut, X. ; Vasserot, A.-m. ; Abouaf-marguin, L. *vibrational spectroscopy* **2004**, 34, 83–93.
- (124) Ayers, G. P. ; Pullin, A. D. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* **1976**, 32, 1689–1693.
- (125) Dinu, D. F. et al. *The Journal of Physical Chemistry A* **2019**, 123, 8234–8242.
- (126) Robinson, D. W. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 3430–3432.
- (127) Knözinger, E. ; Wittenbeck, R. *Infrared Physics* **1984**, 24, 135–142.
- (128) Behrens-Griesenbach, A. ; Luck, W. *Journal of molecular structure* **1982**, 80, 471–476.
- (129) Knözinger, E. ; Wittenbeck, R. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 2154–2158.
- (130) Fry, H. A. ; Jones, L. H. ; Swanson, B. I. *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, 547–550.
- (131) Ceponkus, J. ; Uvdal, P. ; Nelander, B. *Journal of Chemical Physics* **2013**, 138.
- (132) Langel, W. *Chemical Physics Letters* **1986**, 124.
- (133) Knözinger, E. ; Schuller, W. ; Langel, W. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1988**, 86, 285–293.
- (134) Friedmann, H. ; Kimel, S. *The Journal of Chemical Physics* **1967**, 47, 3589–3605.
- (135) Sipilä, O. ; Caselli, P. ; Harju, J. *Astronomy and Astrophysics* **2015**, 578, 1–24.
- (136) Cohen-Tannoudji, C. ; Diu, B. ; Laloë, F., *Mécanique Quantique* ; Wiley : New York, NY, 1977.
- (137) Meurer, A. et al. *PeerJ Computer Science* **2017**, 3, e103.
- (138) Edmonds, A. R., *Angular Momentum in Quantum Mechanics* ; Princeton University Press : 1957.
- (139) Turgeon, P.-a. et al. *Physical Review A* **2012**, 062710, 1–5.
- (140) Fehske, H. ; Schneider, R. ; (Eds.), W. A., *Computational Many-Particle Physics* ; Springer, Berlin Heidelberg : 2008.
- (141) Ngo, V. A. et al. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 19579–19585.
- (142) Bachlechner, M. E. et al. *Applied Physics Letters* **1998**, 72, 1969–1971.
- (143) Berne, B. J. ; Montgomery, J. J. *Molecular Physics* **1976**, 32, 363–378.
- (144) Ryckaert, J. ; Bellemans, A. ; Ciccotti, G. *Molecular Physics* **1981**, 44, 979–996.
- (145) Evans, M. W. *Physical Review A* **1986**, 34.
- (146) Faraone, A. ; Liu, L. ; Chen, S. H. *Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 6302–6313.
- (147) Idrissi, A. et al. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, 18560–18565.
- (148) Willeke, M. *Molecular Physics* **2007**, 103, 1353–1360.
- (149) Nair, A. S. et al. *Journal of Chemical Physics* **2019**, 151.
- (150) Manogaran, D. ; Subramanian, Y. *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, 121, 11344–11355.
- (151) Bucher, D. *Chemical Physics Letters* **2012**, 534, 38–42.
- (152) Farimani, A. B. ; Wu, Y. ; Aluru, N. R. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, 15, 17993–18000.

- (153) Simon, A. et al. *Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 2449–2467.
- (154) Fukushima, T. *The Astronomical Journal* **2008**, *135*, 2298–2322.
- (155) Evans, D. J. *Molecular Physics* **1977**, *34*, 317–325.
- (156) Evans, D. J. ; Murad, S. *Molecular Physics* **1977**, *34*, 327–331.
- (157) Kuipers, J., *Quaternions and Rotation Sequences : A Primer with Applications to Orbits, Aerospace and Virtual Reality* ; Princeton University Press : 2002.
- (158) Dunn, F. ; Parberry, I., *3D Math Primer for Graphics and Game Development* ; Jones & Bartlett Learning : 2002.
- (159) Eberly, D. H. ; Shoemake, K., *Game Physics* ; Elsevier : 2004.
- (160) Hamilton, W. R. *Proceedings of The Royal Irish Academy* **1844**, *2*, 424–434.
- (161) Hamilton, W. R. *Proceedings of The Royal Irish Academy* **1847**, *3*, 1–16.
- (162) Tuckerman, M. E., *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation* ; Oxford University Press : 2010.
- (163) Karney, C. F. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **2007**, *25*, 595–604.
- (164) Makarewicz, J. *Journal of Chemical Physics* **2008**, *129*.
- (165) Cohen, R. C. ; Saykally, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 6007–6030.
- (166) Martyna, G. J. et al. *Molecular Physics* **1996**, *87*, 1117–1157.
- (167) Miller, T. F. et al. *Journal of Chemical Physics* **2002**, *116*, 8649–8659.
- (168) Thomas, M. et al. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 6608–6622.
- (169) Schmitz, M. ; Tavan, P. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *121*, 12233–12246.
- (170) Gaigeot, M.-P. ; Sprik, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10344–10358.
- (171) Gaigeot, M. P. ; Martinez, M. ; Vuilleumier, R. *Molecular Physics* **2007**, *105*, 2857–2878.
- (172) Winkler, B. ; Dove, M. T. *Physics and Chemistry of Minerals* **1992**, *18*, 407–415.
- (173) Kleinhesselink, D. ; Wolfsberg, M. *Surface Science* **1992**, *262*, 189–207.
- (174) Meier, R. J. *Vibrational Spectroscopy* **2007**, *43*, 26–37.
- (175) Goncalves, S. ; Bonadeo, H. *Physical Review B* **1992**, *46*, 10738–10742.
- (176) Kohanoff, J. *Computational Materials Science* **1994**, *2*, 221–232.
- (177) Kirkpatrick, R. J. et al. *CMS Workshop Lectures* **2005**, *13*, 240–285.
- (178) Martinez, M. et al. *The Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*.
- (179) Plimpton, S. *Journal of Computational Physics* **1995**, *117*, 1–19.
- (180) Rapaport, D. C., *The Art of Molecular Dynamics Simulation* ; Cambridge University Press : 1995.
- (181) Toxvaerd, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1994**, *50*, 2271–2274.
- (182) Gans, J. ; Shalloway, D. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **2000**, *61*, 4587–4592.
- (183) Skeel, R. D. ; Hardy, D. J. *SIAM Journal on Scientific Computing* **2002**, *23*, 1172–1188.

- (184) Toxvaerd, S. ; Heilmann, O. J. ; Dyre, J. C. *Journal of Chemical Physics* **2012**, 136.
- (185) Rugh, H. H. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 772–774.
- (186) Butler, B. D. et al. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 109.
- (187) Jepps, O. G. ; Ayton, G. ; Evans, D. J. *Physical Review E* **2000**, 62.
- (188) Powles, J. G. ; Rickayzen, G. ; Heyes, D. M. *Molecular Physics* **2005**, 103, 1361–1373.
- (189) Travis, K. P. ; Braga, C. *Molecular Physics* **2006**, 104, 3735–3749.
- (190) Weisstein, E. W. Sphere Point Picking., <https://mathworld.wolfram.com/SpherePointPicking.html> (visité le 30/07/2018).
- (191) Van Zon, R. ; Schofield, J. *Journal of Chemical Physics* **2010**, 132.
- (192) Mannheim, P. D. ; Friedmann, H. *Physica status solidi* **1970**, 409, 409–420.
- (193) Diestler, D. J. *The Journal of Chemical Physics* **1974**, 60.
- (194) Diestler, D. J. ; Ladouceur, H. D. *The Journal of Chemical Physics* **1978**, 68.
- (195) Diestler, D. J. ; Ladouceur, H. D. *Chemical Physics Letters* **1979**, 70, 287–293.
- (196) Zwanzig, R. *The Journal of Chemical Physics* **1961**, 34, 1931–1935.
- (197) Delgado, V. ; Breton, J. ; Girardet, C. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 4802–4808.
- (198) Delgado, V. et al. *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 87, 4809–4822.
- (199) Delgado, V. et al. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, 4625–4635.
- (200) Schoen, L. J. et al. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, 37, 1146–1147.
- (201) Friedmann, H. ; Kimel, S. *The Journal of Chemical Physics* **1964**, 41, 2552–2553.
- (202) Friedmann, H. ; Kimel, S. *The Journal of Chemical Physics* **1965**, 43, 3925–3939.
- (203) Friedmann, H. ; Kimel, S. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 4359, 4359–4360.
- (204) Abramowitz, M. ; Stegun, I. A., *Handbook of mathematical functions* ; Dover : 1965.
- (205) Shaffer, W. H. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1957**, 1, 69–80.
- (206) Olthof, E. H. T. ; van der Avoird, A. ; Wormer, P. E. S. *The Journal of Chemical Physics* **jan. 1996**, 104, 832–847.
- (207) Lakhli, A. ; Girardet, C. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 1345–1357.
- (208) Straub, W. O. Efficient Computation of Clebsch-Gordan Coefficients., <http://vixra.org/abs/1403.0263>, Consulté le 15/12/2018.
- (209) Kalugina, Y. N. ; Roy, P. N. *Journal of Chemical Physics* **2017**, 147.
- (210) Xu, M. et al. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 128.
- (211) Xu, M. et al. *Journal of Chemical Physics* **2008**, 129.
- (212) Felker, P. M. ; Bačić, Z. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, 145.
- (213) Felker, P. M. ; Bačić, Z. *Journal of Chemical Physics* **2016**, 144.
- (214) Byron, F. J. ; Fuller, R. W., *Mathematics of Classical and Quantum Physics* ; Dover Publications : 1969.

- (215) Bačić, Z. *Journal of Chemical Physics* **2018**, 149.
- (216) Bačić, Z. et al. *Faraday Discussions* **2018**, 212, 547–567.
- (217) Cacciani, P. et al. **2003**, 22, 199–207.
- (218) Shin, S. et al. *Journal of Chemical Physics* **2013**, 139.
- (219) Shin, S. et al. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 25342–25346.
- (220) Park, Y. ; Kang, H. ; Kang, H. *Angewandte Chemie - International Edition* **2017**, 56, 1046–1049.
- (221) Kang, H. et al. *Journal of Physical Chemistry A* **2018**, 122, 2871–2876.
- (222) Park, Y. et al. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, 123, 9868–9874.
- (223) Chang, Y. P. et al. *Computer Physics Communications* **2014**, 185, 339–349.

Annexe A : DIAGRAMME ROTRANSLATIONNEL CALCULÉ POUR D₂¹⁶O

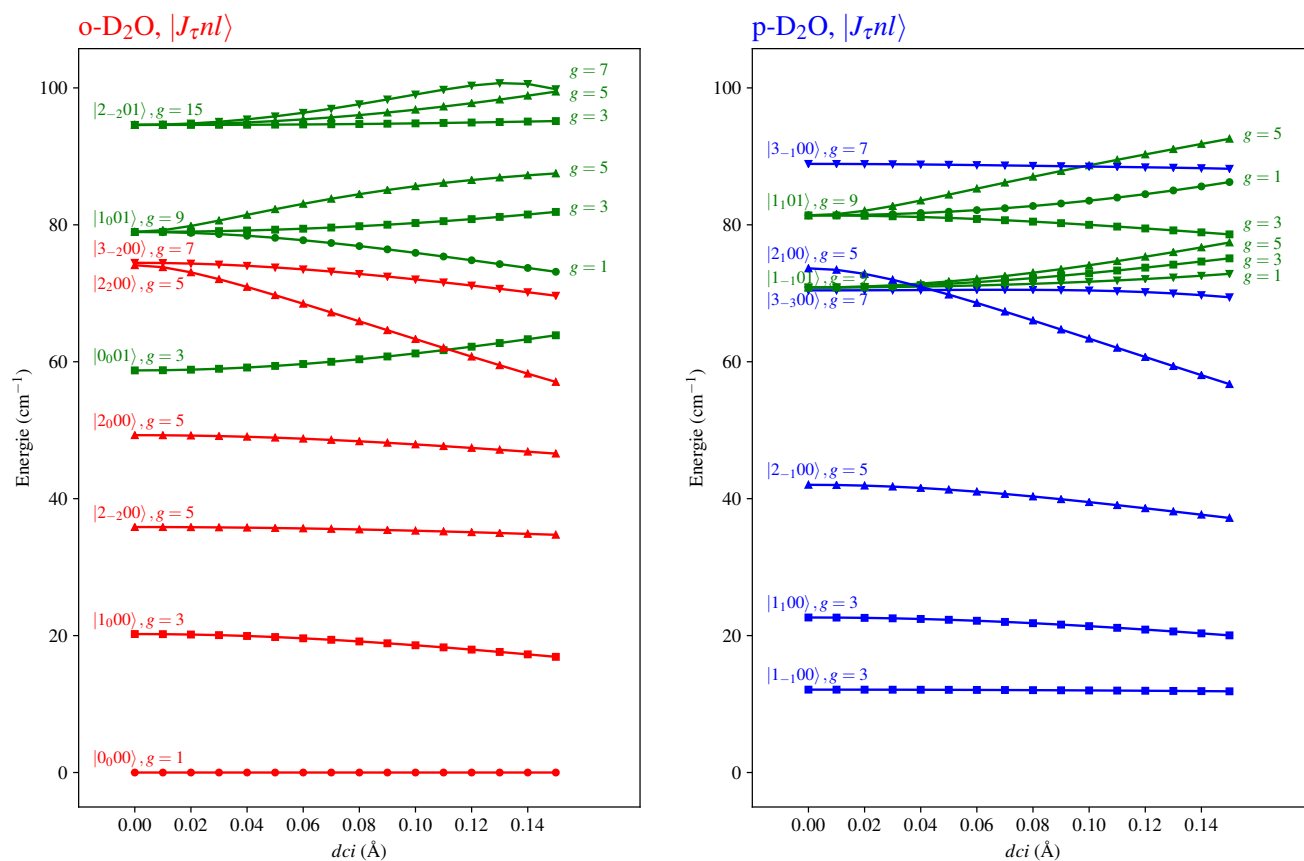


Figure 52 Diagramme roto-translational calculé avec le modèle du rotateur confiné pour D₂¹⁶O .